

Kupfer in Silicatschmelzen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Chemikerin Juliane Kaufmann
geboren am 25.06.1980 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. Christian Rüssel, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. HDoz. Dr. Doris Ehrt, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 30.Juni 2010

Für meine Eltern und meinen Bruder.

1	Einleitung und Anliegen der Arbeit	1
2	Grundlegende Betrachtungen	3
2.1	Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	3
2.2	Voltammetrie	6
2.2.1	Voltammetrie / Polarographie	6
2.2.2	Messsignale	6
2.2.3	Square-Wave Voltammetrie	8
2.2.4	Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	9
2.3	Spektroskopische Methoden	13
2.3.1	UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie	13
2.3.2	ESR-Spektroskopie	16
2.4	Struktureller Aufbau der untersuchten Silicatgläser bzw. -schmelzen	19
2.4.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	19
2.4.2	Alumosilicate	20
2.4.3	Einfluss der Temperatur	22
3	Experimentelles	24
3.1	Experimentell untersuchte Glassysteme	24
3.2	Herstellung der untersuchten Gläser bzw. Schmelzen	24
3.3	Square-Wave Voltammetrie	25
3.3.1	Aufbau der Messzelle und der Ofenanlage	25
3.3.2	Leitfähigkeitsmessungen	27
3.3.3	Aufnahme und Auswertung der Voltammogramme	28

3.4	UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie	30
3.4.1	Probenpräparation und Aufnahme der UV/vis/NIR-Absorptionsspektren	30
3.4.2	Simulation und Auswertung der UV/vis/NIR-Absorptionsspektren	30
3.5	ESR-Spektroskopie	31
3.5.1	Probenpräparation, Aufnahme und Auswertung der ESR-Spektren	31
3.6	Viskositätsmessungen	31
4	Ergebnisse	32
4.1	Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	32
4.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	32
4.1.2	Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	35
4.1.2.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	35
4.1.2.2	Alumosilicate	41
4.2	Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	47
4.2.1	Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	47
4.2.2	Einfluss der Temperatur auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	49
4.2.3	Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	50
4.2.3.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	50
4.2.3.2	Alumosilicate	53

4.3	Einbau der Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk	60
4.3.1	UV/vis/NIR-Spektroskopie	60
4.3.1.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	61
4.3.1.2	Alumosilicate	63
4.3.2	ESR-Spektroskopie	68
4.3.2.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	69
4.3.2.2	Alumosilicate	72
5	Diskussion der Ergebnisse	78
5.1	Diskussion der Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	78
5.1.1	Einfluss der Temperatur auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	78
5.1.2	Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts	81
5.1.2.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	81
5.1.2.2	Alumosilicate	86
5.2	Diskussion der Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	92
5.2.1	Einfluss der Temperatur auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	94
5.2.2	Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten	95
5.2.2.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	95
5.2.2.2	Alumosilicate	102
5.2.3	Vergleich der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten mit Literaturwerten zur Diffusion weiterer Glas- bzw. Schmelzbestandteile	108

5.3	Diskussion des Einbaus der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk	112
5.3.1	Einbau der Cu^+ -Ionen in das Silicatnetzwerk	112
5.3.2	Einbau der Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk	112
5.3.2.1	UV/vis/NIR-Spektroskopie	113
5.3.2.1.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	114
5.3.2.1.2	Alumosilicate	116
5.3.2.2	ESR-Spektroskopie	118
5.3.2.2.1	Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate	118
5.3.2.2.2	Alumosilicate	121
6	Zusammenfassung	124
	Literaturverzeichnis	129
	Abbildungsverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	141
	Selbstständigkeitserklärung	142
	Danksagung	143

1 Einleitung und Anliegen der Arbeit

Die meisten Gläser enthalten polyvalente Elemente, d. h. Elemente, die in mindestens zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen im Glas bzw. in der Glasschmelze auftreten können. Zum einen gelangen die polyvalenten Elemente in Form von Verunreinigungen der Rohstoffe in die Glasschmelze bzw. Gläser – ein typisches Beispiel hierfür ist Eisen – und zum anderen werden sie gezielt zur Läuterung (z. B. Sulfatläuterung) und zur Farbgebung zugesetzt.

Bei der Färbung der Gläser besitzt vor allem Kupfer große Bedeutung [1-3]. Aber auch die thermischen [4] und mechanischen Eigenschaften [5] der Gläser können durch Kupferzusätze beeinflusst werden.

Um die Eigenschaften der Glasschmelzen und fertigen Glasprodukte gezielt einstellen zu können, ist es notwendig, den Einfluss der Temperatur und der Schmelzzusammensetzung auf die Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts zu kennen.

Hauptanliegen dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Square-Wave Voltammetrie Aussagen zur Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts und zum Diffusionsverhalten des Kupfers in Silicatschmelzen zu treffen.

Die Square-Wave Voltammetrie stellt das in den letzten Jahren am häufigsten angewandte elektrochemische Messverfahren zur Durchführung von Untersuchungen in Glasschmelzen dar. Die zur Beschreibung des Redoxgleichgewichts der polyvalenten Elemente notwendigen thermodynamischen Kenngrößen sowie die Diffusionskoeffizienten können direkt in der Glasschmelze ermittelt werden [6-11].

Als untersuchte Glas- bzw. Schmelzsysteme wurden Alkali- und Alkali-Erdkalisilicate, die einen hohen Alkaligehalt aufweisen, gewählt. Diese stellen gute Ionenleiter dar und eignen sich damit besonders für elektrochemische Messungen

zur Bestimmung des Redoxverhaltens polyvalenter Elemente bei hohen Temperaturen [12]. Außerdem sind Alumosilicate mit variablen $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Verhältnis untersucht worden, da zu diesen entsprechend meiner Kenntnis bisher noch keine thermodynamischen Daten zur Beschreibung des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts vorliegen.

Neben der Square-Wave Voltammetrie sind die Gläser mittels UV/vis/NIR- und ESR-Spektroskopie untersucht worden.

Die Cu^{2+} -Ionen rufen in den untersuchten Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatgläsern aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration (Cu^{2+} : $[\text{Ar}] 4 s^0 3 d^9$) eine breite Absorptionsbande im NIR-Bereich, die durch den $d \rightarrow d$ -Übergang verursacht wird, hervor. Diese für die Färbung der Gläser verantwortliche Absorptionsbande verändert ihre Position in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung.

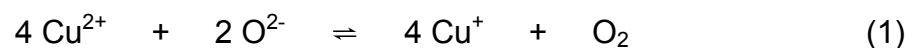
Zusammen mit den Ergebnissen der ESR-Spektroskopie sind somit Aussagen über die Symmetrie bzw. Koordinationsumgebung der Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser möglich. Aufbauend auf bisherigen Kenntnissen wird der Einfluss der optischen Basizität der untersuchten Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicaten bzw. im Fall der untersuchten Alumosilicate der Einfluss des $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis auf die Stärke der tetragonalen Verzerrung der $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeder besprochen.

2 Grundlegende Betrachtungen

2.1 Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Kupfer tritt in Oxidgläsern in den Oxidationsstufen +I und +II auf. Unter stark reduzierenden Bedingungen und / oder im Fall einer sehr niedrigen Sauerstoffaktivität kann zusätzlich metallisches Kupfer gebildet werden.

In der Glasschmelze stellt sich bei hohen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen den Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen und dem physikalisch gelösten Sauerstoff ein:



Für die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante $K(T)$ gilt entsprechend Gleichung (1):

$$K(T) = \frac{a_{\text{Cu}^+} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{1/2}} \quad \text{bzw.} \quad K^*(T) = \frac{a_{\text{Cu}^+} \cdot a_{\text{O}_2}^{1/4}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (2)$$

Mit a_{Cu^+} , $a_{\text{Cu}^{2+}}$ = Aktivität der Cu^+ -, Cu^{2+} -Ionen, $a_{\text{O}^{2-}}$ = Sauerstoffaktivität in der Schmelze und a_{O_2} = Aktivität des physikalisch gelösten Sauerstoffs.

Die Sauerstoffionenaktivität ($a_{\text{O}^{2-}}$) in der Schmelze ist groß gegenüber der Aktivität der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen und der Aktivität des physikalisch gelösten Sauerstoffs. Sie kann daher während der Redoxreaktion als konstant angesehen und somit in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen werden. Liegen kleine Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen-Konzentrationen vor, so sind Aktivitätskoeffizienten unabhängig von den Cu^+ -, Cu^{2+} -Ionen-Konzentrationen und ihr Verhältnis kann als unabhängig von der Konzentration betrachtet werden. Demzufolge ist es möglich, in Gleichung (2) die Aktivitäten der Cu^+ -, Cu^{2+} -Ionen durch die Konzentrationen zu ersetzen. Die

Einstellung des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts erfolgt mit der umgebenden Atmosphäre. Deshalb kann anstelle der Aktivität des Sauerstoffs der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} gesetzt werden.

Somit resultiert für die Gleichgewichtskonstante $K^*(T)$ die Form:

$$K^*(T) = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

Das in der Glasschmelze vorliegende $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaar weist ein für die jeweilige Temperatur und Schmelzzusammensetzung charakteristisches Peak- bzw. Standardpotential auf. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von reduzierter und oxidierte Spezies, der Temperatur und dem Standardpotential ist durch Gleichung (4) gegeben.

$$E(T) = E^\circ(T) - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Cu}^+] \cdot p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{4}}}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (4)$$

Mit $E^\circ(T)$ = Standardpotential, R = Gaskonstante, F = Faraday-Konstante, T = Temperatur und p_{O_2} = Sauerstoffpartialdruck.

In der vorliegenden Arbeit wird als Referenzelektrode ein Y_2O_3 -stabilisierter ZrO_2 -Festelektrolyt verwendet. Für das Potential dieser Elektrode gilt:

$$E = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^\circ - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln a_{\text{O}^{2-}} + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln p_{\text{O}_2} = E^\circ + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln p_{\text{O}_2} \quad (5)$$

Demnach entspricht das Peakpotential E_P dem Standardpotential E° , wenn reiner Sauerstoff als Referenzgas eingesetzt wird.

Alle voltammetrischen Messungen dieser Arbeit sind mit Luft als Referenzgas durchgeführt worden ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ bar). Die ermittelten Peakpotentiale und die Standardpotentiale beziehen sich stets auf die ZrO_2 -Referenzelektrode und eine konstante Sauerstoffaktivität.

Die thermodynamischen Kenngrößen Standardreaktionsenthalpie ΔH° und Standardreaktionsentropie ΔS° sowie die Gleichgewichtskonstante $K^*(T)$ und damit das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis können über die Temperaturabhängigkeit der Standardpotentiale ermittelt werden.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -F \cdot E^\circ(T) = -R \cdot T \cdot \ln K^*(T) \quad (6)$$

Für die Berechnung der Standardreaktionsentropie ΔS° sowie der Standardreaktionsenthalpie ΔH° für die Bereiche einer linearen Abhängigkeit der Standardpotentiale von der Temperatur für die jeweiligen Schmelzzusammensetzungen gilt:

$$\Delta S^\circ = n \cdot F \left(\frac{\partial E^\circ(T)}{\partial T} \right) \quad (7)$$

$$\Delta H^\circ = n \cdot F \left[T \left(\frac{\partial E^\circ(T)}{\partial T} \right) - E^\circ(T) \right] \quad (8)$$

2.2 Voltammetrie

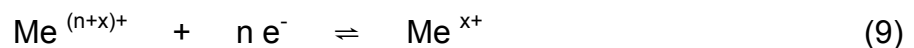
2.2.1 Voltammetrie / Polarographie

Voltammetrie und Polarographie sind Bezeichnungen für analytische Methoden, denen Strom-Spannungsmessungen an elektrochemischen Zellen zugrunde liegen. Das analytische Signal ist der Strom, der bei einer Reaktion des Analyten an der Arbeitselektrode durch die Zelle fließt.

Dabei unterscheiden sich Polarographie und Voltammetrie lediglich in der Art der Arbeitselektrode: Als Voltammetrie [Volt-am(pere)-metrie] werden Methoden bezeichnet, für die stationäre oder feste Arbeitselektroden Anwendung finden. Der Begriff Polarographie ist immer dann zu benutzen, wenn die Strom-Spannungskurven mit einer flüssigen Arbeitselektrode, deren Oberfläche sich kontinuierlich oder periodisch erneuert, registriert werden [13-14].

2.2.2 Messsignale

An der Phasengrenze der Arbeitselektrode findet die Durchtrittsreaktion, die mit einem Austausch von elektrischen Ladungen zwischen der Elektrode und dem Analyten, d. h. den polyvalenten Elementen in der Glasschmelze, verbunden ist, statt:



Der Elektronenumsatz führt infolge von Spannungsänderungen zu einem Stromfluss durch die Arbeitselektrode. Der Strom ist proportional zur Konzentration der infolge des Elektronenumsatzes reduzierten und oxidierten polyvalenten Ionen (Stoffumsatzes) und wird daher auch als Faradayscher Strom bezeichnet.

Wird der Faradaysche Strom als rein diffusionskontrollierter Strom definiert, so fließen prinzipiell zwei weitere Ströme durch die Messzelle: Zum einen der Migrationsstrom, der durch die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld

hervorgerufen und zum anderen der kapazitive Strom, der durch die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht wird.

Der Migrationsstrom ist unerwünscht und kann durch Zusatz eines Leitelektrolyten – in der vorliegenden Arbeit übernehmen die leicht beweglichen Alkali- und Erdalkalitionen der Silicatschmelzen den Stromtransport – unterbunden werden [13, 15].

Demnach setzt sich der durch die Arbeitselektrode fließende Strom, der über die Gegenelektrode abgeführt und als Messsignal registriert wird, aus einem kapazitiven und einem Faradayschen Anteil zusammen.

Die in dieser Arbeit angewendete Methode der Square-Wave Voltammetrie bietet den Vorteil, dass die Strommessung zu einem Zeitpunkt erfolgt, bei dem der kapazitive Strom praktisch abgeklungen ist und daher nur der analytisch interessante Faradaysche Strom aufgezeichnet wird [14-15].

2.2.3 Square-Wave Voltammetrie

1952 wurde von Barker und Jenkins [16] die Square-Wave Polarographie an Quecksilber-Tropfelektroden, bei der einer an der Elektrode anliegenden Gleichspannung rechteckförmige Spannungsimpulse überlagert werden, vorgestellt. Vorteil dieses Puls-Verfahrens ist, dass zum Zeitpunkt der Strommessung gegen Ende der Lebensdauer eines Impulses infolge der Zeitabhängigkeit diffusionskontrollierter Faradayscher Ströme i_F , die entsprechend Gleichung (10) mit $t^{-1/2}$ abklingen, der exponentiell abfallende kapazitive Strom i_C (11) eliminiert wird.

$$i_F = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c_0}{(\pi \cdot t)^{1/2}} \quad (10)$$

Mit: A = Elektrodenoberfläche, D = Diffusionskoeffizient, c_0 = Konzentration.

$$i_C = \frac{\Delta E}{R} \cdot e^{-\left(\frac{t}{R \cdot C_D}\right)} \quad (11)$$

Mit: ΔE = Amplitude der Rechteckspannung, C_D = Doppelschichtkapazität.

1958 wendete Barker [17] das Puls-Verfahren zur Vermeidung unerwünschter Kapazitätsstromeinflüsse unter Benutzung stationärer Elektroden an und stellte die Square-Wave Voltammetrie vor.

Ende der 70er, Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts ist diese Methode aufgrund des verstärkten Aufkommens an Rechentechnik von Osteryoung und Mitarbeitern [18-20] neu aufgegriffen worden und stellt heute das am häufigsten angewendete Verfahren zur direkten Untersuchung des Redoxverhaltens polyvalenter Elemente in der Glasschmelze dar.

Bei der Square-Wave Voltammetrie wird der Strom als Funktion eines zeitabhängigen Potentials registriert. Dazu wird einer stufenförmig abfallenden Potentialrampe mit der Stufenhöhe δE eine Rechteckspannung mit der Amplitude ΔE so überlagert, dass ein Rechteckimpuls genau einer Stufe entspricht. Die

Strommessung erfolgt jeweils am Ende einer Halbwelle, deren Dauer durch die Stepzeit τ gegeben ist (Abbildung 1).

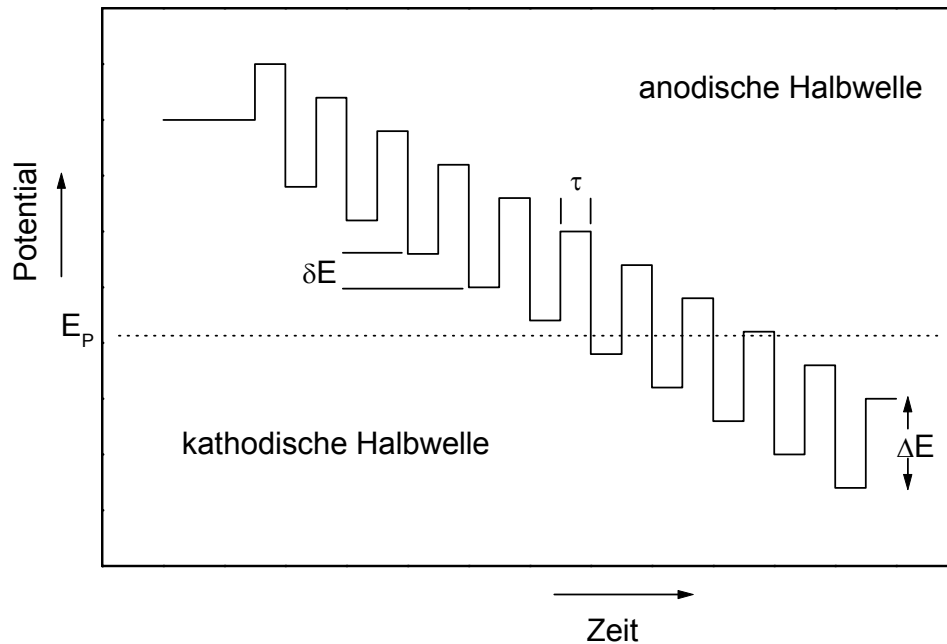


Abb. 1: Potential-Zeit-Abhängigkeit bei der Square-Wave Voltammetrie

2.3.4 Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Der durch die Arbeitselektrode fließende und schließlich als Messsignal registrierte Strom ist ein Diffusionsstrom. Die Diffusion des Analyten, d. h. der polyvalenten Ionen zur Elektrodenoberfläche stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Elektrodenprozess dar. Außerdem erfolgt die Durchtrittsreaktion und damit der Stoffumsatz schneller als der diffusionsbedingte Stofftransport. Somit ist der Elektrodenprozess reversibel. Aufgrund der gewählten Messbedingungen – die Arbeitselektrode ruht in der Glasschmelze, diese wird nicht bewegt – ist die Schichtdicke δ der Diffusionsschicht zeitabhängig (nichtstationärer Zustand). Demnach ändert sich die Konzentration der polyvalenten Ionen und folglich der Diffusionsstrom mit der Zeit (2. Ficksches Gesetz).

Entsprechend [20] gilt für den am Ende einer Halbwelle gemessenen Strom I_j :

$$I_j = n \cdot F \cdot A \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot \tau} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{m=1}^j \frac{Q_{m-1} - Q_m}{\sqrt{j-m+1}} \quad (12)$$

Mit: $Q_m = \frac{\varepsilon_m}{1 + \varepsilon_m}$ und $\varepsilon_m = e^{\frac{n \cdot F \cdot (E_m - E^0)}{R \cdot T}}$,

dem Potential der entsprechenden Stufe.

Der Differenzstrom ΔI_j zwischen kathodischer und anodischer Halbwelle wird für das Peakpotential des zu untersuchenden polyvalenten Elements maximal, da bei diesem Potentialwert die größte Anzahl an kathodisch reduzierten Ionen im anschließenden anodischen Puls wieder oxidiert wird (siehe Abbildung 2).

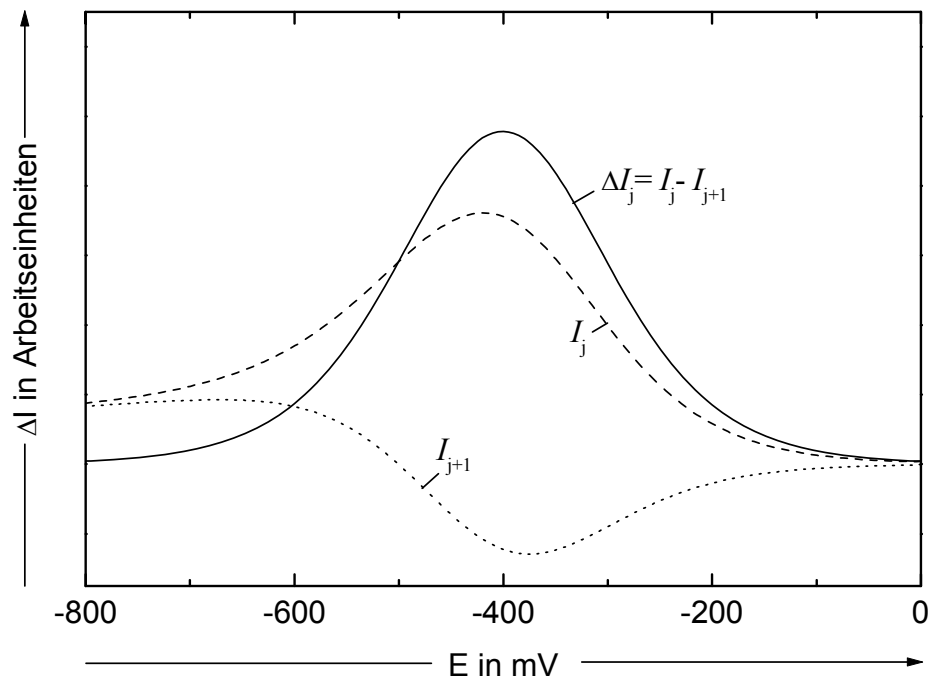


Abb. 2: Strom-Potentialverlauf eines reversiblen, diffusionskontrollierten Elektrodenprozesses an Arbeitselektroden mit nichtstationärer Diffusionsschicht [21].

Für den am Peakpotential des polyvalenten Elements resultierenden Strom I_p gilt unter den oben genannten Voraussetzungen [20]:

$$I_p = 0.31 \cdot \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot A \cdot c_0 \cdot \Delta E}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot \tau} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Mit: n = Anzahl der übertragenen Elektronen, A = Oberfläche der Arbeitselektrode, c_0 = Gesamtkonzentration der polyvalenten Ionen, ΔE = Amplitude der Rechteckspannung, D = Diffusionskoeffizient und τ = Stepzeit.

Demzufolge können die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten für die Bereiche einer linearen Korrelation der Peakströme mit $\tau^{-1/2}$ berechnet werden. Die Herleitung der Gleichung (13) gilt für $\Delta E < \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$. Weiterhin sollen am Startpotential die polyvalenten Ionen vorwiegend in ihrer oxidierten Form vorliegen ($c_0 \approx c_{\text{ox}}$).

Die Bestimmung der Elektrodenoberfläche bzw. ihre reproduzierbare Einstellung erfolgt mittels Leitfähigkeitsmessung (siehe Kapitel 3.3.2).

Mit einem Arrhenius-Ansatz lässt sich die Temperaturabhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten mit hinreichender Genauigkeit beschreiben:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{R \cdot T}} \quad (14)$$

Mit: D_0 = prä-exponentieller Faktor und E_D = Aktivierungsenergie der Diffusion.

2.3 Spektroskopische Methoden

2.3.1 UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie

Grundlage der optischen Absorptionsspektroskopie ist die elektronische Anregung der zu untersuchenden Spezies (Ionen, Atome, Moleküle) durch eingestrahktes Licht. Infolge der Absorption des eingestrahkten Lichtes bildet sich ein angeregter Zustand. Die Energie der absorbierten Photonen ist durch die Bohrsche Frequenzbedingung gegeben [22-23]:

$$h \cdot \nu = E_1 - E_2 \quad (15)$$

Mit h = Plancksche Konstante und ν = Frequenz der absorbierten Strahlung.

Ursachen für die selektive Absorption sind:

- a) Chromophore, d. h. Moleküle oder kovalent gebundene, ungesättigte Gruppen ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge)
- b) Kristallfeld-bedingte Übergänge in Übergangs- und Seltenerdmetallkomplexen (d-d-, f-f-Übergänge)
- c) Ladungsübertragung vom Liganden zum Zentralatom bzw. -ion und umgekehrt (Charge-Transfer-Übergänge)

Die Schwächung eines Lichtstroms dl , der ein klares Medium durchläuft, ist proportional zur jeweiligen Intensität I und zur durchlaufenden Schichtdicke dx (Bouguer-Lambert-Gesetz):

$$dl \propto I \cdot dx \quad (16)$$

Die Einführung eines Proportionalitätsfaktors $\alpha(\lambda)$ (Absorptionskoeffizient) liefert:

$$dl = \alpha(\lambda) \cdot I \cdot dx \quad (17)$$

Die Gültigkeit des Bouguer-Lambert-Gesetzes ist an bestimmte Bedingungen geknüpft:

- a) das eingestrahlte Licht muss parallel und kollimiert sein,
- b) die absorbierenden Spezies müssen homogen verteilt sein, dürfen nicht streuen und untereinander keine Wechselwirkungen aufweisen,
- c) Ausschluss von Streuung und Reflexion an der Probenoberfläche.

Die Einführung der Konzentration c der absorbierenden Spezies in Gleichung (17) liefert das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz:

$$dI = -\alpha(\lambda) \cdot c \cdot I \cdot dx \quad (18)$$

Die am Detektor festgestellte Strahlungsintensität I ist gegenüber der Ausgangsintensität I_0 um den Anteil der Absorption der absorbierenden Spezies und um auftretende Streu- und Reflexionsverluste vermindert.

$$I = I_0 - (I_{\text{Absorption}} + I_{\text{Reflexion}} + I_{\text{Streuung}}) \quad (19)$$

Die Extinktion E , die als Gesamt-Lichtschwächung zu verstehen ist, berücksichtigt die auftretenden Verluste infolge von Streuung und Reflexion an der Probenoberfläche:

$$\log \frac{I_0}{I} = E = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (20)$$

Mit: $\varepsilon(\lambda) = 0.4343 \cdot \alpha(\lambda)$. $\varepsilon(\lambda)$ = molarer Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und d = durchstrahlte Schichtdicke in cm.

Die Farbe der in dieser Arbeit untersuchten kupferhaltigen Silicat- und Alumosilicatgläser ist auf Übergänge zwischen den Energieniveaus der d-Elektronen der Cu^{2+} -Ionen, die ein ungepaartes Elektron aufweisen ($[\text{Ar}] 4s^0 3d^9$), zurückzuführen. In wässriger Lösung [24] und in allen bisher untersuchten kupferhaltigen Gläsern liegt das Cu^{2+} -Ion in oktaedrischer Koordination vor. Der

Cu^{2+} -Koordinationsoktaeder ist infolge des Jahn-Teller-Effekts tetragonal verzerrt. Hierbei ergeben sich zwei lange axiale und vier kurze in-plane Cu–O-Bindungen [25-28].

Mittels der optischen Absorptionsspektren, d. h. aus der Verschiebung der Lage der Cu^{2+} -Absorptionsbande, die in Alkalisilicat-, -borat- und -germanatgläsern üblicherweise im Bereich von ~800 nm liegt [3, 29-32], sind Aussagen über die Veränderung der lokalen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Umgebung in Abhängigkeit von den Bindungsverhältnissen im Glas und damit von deren Zusammensetzung möglich.

2.3.2 ESR-Spektroskopie

Vorraussetzung für die Anwendbarkeit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) als Untersuchungsmethode zur Ermittlung von Struktur- und Bindungsinformationen ist das Vorliegen ungepaarter Elektronen.

Die Wechselwirkung eines einzelnen elektronischen magnetischen Moments mit einem angelegten äußeren Magnetfeld der Flussdichte B kann beschrieben werden durch:

$$E_{m_s} = g_e \cdot \mu_B \cdot m_s \cdot B \quad (21)$$

Mit g_e = g-Faktor des freien Elektrons, μ_B = Bohrsches Magneton und m_s = magnetische Spinquantenzahl.

m_s kann die Werte $m_s = \pm \frac{1}{2}$ annehmen, wodurch entsprechend Gleichung (21) die Energie ebenfalls zwei Werte besitzt:

$$E = \pm \frac{g_e \cdot \mu_B}{2} \quad (22)$$

Diese Energieniveaus werden als Zeeman-Niveaus bezeichnet und die ESR-Spektroskopie misst die Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld (Zeeman-Effekt) bei der resonante Absorption eintritt, d. h. die Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_e \cdot \mu_B \cdot B \quad (23)$$

erfüllt ist.

In der vorliegenden Arbeit ist ein X-Band ESR-Spektrometer mit einer Frequenz von 9.4 GHz verwendet worden, so dass Flussdichten von ~ 0.3 T erforderlich waren, um Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus zu induzieren.

Das ungepaarte Elektron tritt nicht nur mit dem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung, sondern auch mit dem magnetischen Feld des magnetisch aktiven Kerns (Hyperfeinstrukturefeld). Magnetisch aktiv sind Atome, deren Kernspin $I \neq 0$ ist. Im Magnetfeld existieren somit ebenfalls $(2I + 1)$ -Einstellmöglichkeiten (analoges Verhalten zum Elektronenspin – $(2S + 1)$ -Einstellmöglichkeiten). Diese Wechselwirkung, d. h. das zusätzlich zum äußeren Magnetfeld auf das ungepaarte Elektron wirkende Hyperfeinstrukturefeld wird als Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung bezeichnet. Folglich spaltet die Resonanzlinie in $(2I + 1)$ -Linien gleicher Intensität (gültig für Kerne mit einer natürlichen Häufigkeit von 100 %) auf.

Der Kernspin des Kupfers (natürliche Häufigkeit ^{63}Cu : 69.09 % und ^{65}Cu : 30.91 %), mit dem die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Silicatschmelzen bzw. -gläser dotiert wurden, beträgt jeweils $3/2$. Demnach weist das ESR-Spektrum vier äquidistante Linien mit Intensitäten entsprechend der natürlichen Häufigkeiten auf.

In Übergangsmetallkomplexen sind neben dem äußeren Magnetfeld auch innere Felder (Kristallfeld) vorhanden. Diese beeinflussen die Symmetrie der Elektronenverteilung. Für das effektive Magnetfeld \vec{H}_{eff} gilt:

$$\vec{H}_{\text{eff}} = \vec{H} + \vec{H}_i \quad (24)$$

Mit: \vec{H} = äußeres Magnetfeld und \vec{H}_i = zusätzliches inneres Magnetfeld.

\vec{H}_i und \vec{H}_{eff} sind experimentell nicht direkt zugänglich. Die in ihnen enthaltene Information wird auf den g-Tensor \tilde{g} übertragen und für den Zeeman-Term folgt:

$$H_z = \mu_B \cdot \vec{H} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{S} \quad (25)$$

Somit liefert der g-Tensor \tilde{g} Informationen über die effektive Symmetrie des paramagnetischen Zentrums. Es treten im Allgemeinen drei Hauptachsenwerte g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} auf:

- a) kubische Symmetrie: $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$
- b) axiale Symmetrie: $g_{xx} = g_{yy} = g_{\text{senkrecht}} \neq g_{zz} = g_{\text{parallel}}$
- c) Symmetrien niedriger als axial: $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$

Die vorliegenden Cu^{2+} -ESR-Spektren der untersuchten Silicatschmelzen bzw. -gläser zeigen axiale Symmetrie des paramagnetischen Zentrums: Es treten je zwei Signalgruppen, die jeweils 4-fach aufgespalten sind, auf.

In günstigen Fällen kann neben der Hyperfeinaufspaltung der ESR-Linien auch eine Superhyperfeinaufspaltung, d. h. die Hyperfeinstruktur der Liganden aufgelöst werden. Diese resultiert aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit den Kernen der Liganden [33-34].

In der ESR-Spektroskopie wird nicht die Absorption sondern ihre 1. Ableitung als Funktion der magnetischen Flussdichte aufgezeichnet. Somit kann die Splittung der Signale und ihre Symmetrie genauer erfasst werden.

Neben Aussagen zur Wertigkeit, zur lokalen Struktur, zur Symmetrie und zu Bindungsverhältnissen in den paramagnetischen Übergangsmetallverbindungen können anhand der Intensität des ESR-Signals auch Konzentrationsbestimmungen der entsprechenden Metallionen erfolgen.

2.4 Struktureller Aufbau der untersuchten Silicatgläser bzw. -schmelzen

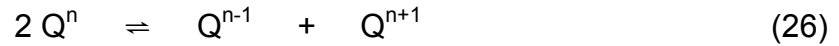
Das Netzwerk der Silicatgläser besteht aus unregelmäßigen, dreidimensionalen Verknüpfungen von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern über die Ecken. Die diese Verknüpfungen bewirkenden Sauerstoffe werden als Brückensauerstoffe (O^b) bezeichnet. Die das Silicatnetzwerk aufbauenden Si^{4+} -Ionen gehören zur Gruppe der Netzwerkbildner, für die niedrige Koordinationszahlen (3-4), hohe relative Feldstärken (1.3-2.1) und hohe Elektronegativitäten (1.8-2.1) charakteristisch sind [35].

2.4.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Durch die Einführung von Alkali- und Erdalkalioxiden in das Silicatnetzwerk werden Trennstellen geschaffen. Es entstehen einfach gebundene O^{2-} -Ionen, die als Trennstellensauerstoffe (O^{nb}) bezeichnet werden. Diese Trennstellenbildung bewirkt eine Schwächung der Glasstruktur. Demnach beeinflussen die Alkali- und Erdalkaliionen die physikalisch chemischen Eigenschaften wie z. B. die Dichte und die Viskosität der Silicatgläser sehr stark [36-39]. Kationen, die das Glasnetzwerk abbauen oder verändern, werden als Netzwerkwandler bezeichnet. Sie zeichnen sich durch hohe Koordinationszahlen (≥ 6), niedrige relative Feldstärken (0.1-0.3) und geringe Elektronegativitäten (0.8-1.0) aus [35] und werden bevorzugt in die Zwischenräume des Glasgerüsts eingebaut. Die Alkali- und Erdalkaliionen sind nicht statistisch im Silicatnetzwerk verteilt. Es werden schwarmartige Anordnungen der Netzwerkwandler angenommen [35, 37].

Die Verteilung der Brücken- und Nichtbrückensauerstoffe im Silicatnetzwerk spielt in Bezug auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Silicate eine bedeutende Rolle. Variationen von physikalischen und chemischen Eigenschaften von Silicatgläsern und -schmelzen können auf Veränderungen der Verteilung der Q^n -Struktureinheiten ($[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder mit n Brückensauerstoffen) zurückgeführt werden [40].

Die Verteilung der Q^n -Struktureinheiten in Abhängigkeit der von der Zusammensetzung der Silicatgläser bzw. -schmelzen kann durch die Gleichgewichtsreaktion (26) ausgedrückt werden [41-44].



Im Fall der Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicate ist die Zahl der Q^0 - und Q^1 -Struktureinheiten vernachlässigbar [45-47], so dass die Gleichung (26) in der Form:



geschrieben werden kann.

Maekawa et al. [46] zeigten mittels ^{29}Si -NMR Spektroskopie an Li-, Na- und K-Silicaten, dass sich die Lage der Gleichgewichtsreaktion entsprechend Gleichung (27) mit zunehmendem Ionenradius der Alkaliionen auf die linke Seite verschiebt. Demnach ist der Anteil von Q^2 - und Q^4 -Struktureinheiten im Silicatnetzwerk umso größer, je kleiner und höher geladen die Netzwerkwanderionen sind. Analoge Ergebnisse fanden [48] mittels Raman-Spektroskopie.

2.4.2 Alumosilicate

Der Einbau von Al_2O_3 in Alkali- und Alkali-, Erdalkalisilicatgläser führt zu strukturellen Veränderungen im Glasnetzwerk und wirkt sich folglich auf die Eigenschaften dieser Gläser aus z. B. [49-54]. Al_2O_3 besitzt amphoteren Charakter, d. h. es kann im Glas sowohl als Netzbildner als auch als Netzwerkwander fungieren. Es gehört zu den Zwischenoxiden, die in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung die Koordinationszahl 4 und / oder 6 besitzen sowie mittlere relative Feldstärken (0.5-1.0) und mittlere Elektronegativitäten (1.2-1.5) aufweisen [35]. Die Koordination der Al^{3+} -Ionen ist vom Bindungszustand der O^{2-} -Ionen und damit von deren Polarisierbarkeit abhängig.

Das Konzentrationsverhältnis $R = \frac{[Al_2O_3]}{[M_{n/2}^{n+}O]}$ ($M_{n/2}^{n+}O$ = Alkali-, Erdalkalioxid) spielt in

Alkali- bzw. Alkali-Erdalkalialumosilicatgläsern eine wesentliche Rolle bei der Wirkung der Al^{3+} -Ionen im Silicatnetzwerk. Es werden drei Bereiche unterschieden: Der peralkalische Bereich $R < 1$, der tectosilicatische Bereich $R = 1$ und der peralumische Bereich $R > 1$.

Im peralkalischen Bereich können die Al^{3+} -Ionen mit den leichter polarisierbaren Trennstellensauerstoffen $[AlO_4]^-$ -Koordinationspolyeder bilden. Die Al^{3+} -Ionen fungieren als Netzbildner. Die Alkali- und Erdalkalitionen, die zur Bildung der Trennstellensauerstoffe geführt haben, schaffen nun den notwendigen Wertigkeitsausgleich. Somit wandelt sich ihre Funktion vom Netzwandler zum Ladungskompensator für die $[AlO_4]^-$ -Tetraeder. Der ladungsstabilisierende Effekt der Alkali- und Erdalkalitionen nimmt dabei mit zunehmender Feldstärke der Kationen ab [36].

Im tectosilicatischen Bereich fungieren entsprechend der klassischen Auffassung die Alkali- und Erdalkalitionen ausschließlich als Ladungskompensatoren für die negativ geladenen $[AlO_4]^-$ -Tetraeder [36-37].

Wenn über das Konzentrationsverhältnis $\frac{[Al_2O_3]}{[M_{n/2}^{n+}O]} = 1$ hinaus (peralumische Bereich)

weiter Al^{3+} -Ionen in das Silicatnetzwerk eingeführt werden, stehen nicht ausreichend Alkali- und Erdalkalitionen zum Wertigkeitsausgleich für den Aufbau von $[AlO_4]^-$ -Koordinationspolyedern zur Verfügung. Die überschüssigen Al^{3+} -Ionen wirken als Netzwandler, die in 5- oder 6-facher Koordination in das Glasnetzwerk eingebaut werden [35, 37, 49, 53, 55-63]. Dadurch lockert sich das Silicatnetzwerk auf.

Von einigen Autoren wird der Beginn des Auftretens von $[AlO_6]$ -Koordinationen bereits bei geringeren Al_2O_3 -Konzentrationen als $\frac{[Al_2O_3]}{[M_{n/2}^{n+}O]} > 1$ vorgeschlagen

[53, 64-67]. Yoldas [64] und Shelby [65] beispielsweise gehen davon aus, dass bei sehr geringen Al_2O_3 -Konzentrationen ($[Al_2O_3] \leq 0.25$ mol%) ausschließlich 6-fach koordinierte Al^{3+} -Ionen im Silicatnetzwerk vorliegen. Entsprechend der Auffassung von Hallas et al. [67] nimmt die Anzahl regelmäßig eingebauter Al^{3+} -Ionen in Koordinationszahl 4 bereits bei $[Al_2O_3]/[Na_2O] < 0.8$ deutlich ab und es tritt ein starker Strukturwandel im Glasnetzwerk bei $[Al_2O_3]/[Na_2O] = 0.8$ auf.

Andere Autoren z. B. [68-70] vertreten die Auffassung, dass bei Konzentrationsverhältnissen $\frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{M}_{n/2}^{n+}\text{O}]} > 1$ neben $[\text{AlO}_6]$ -Oktaedern auch

$[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder gebildet werden. Bei hohen $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ -Verhältnissen berichten Toplis et al. [70] sowie Taylor und Rindone [68] von der Bildung von $\text{Al}^{3+}[\text{AlO}_4]_3^-$ -Struktureinheiten, bei denen ein höher koordiniertes Al^{3+} -Ion für jeweils drei $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder ladungskompensierend wirkt. Anhand der Auswertung der Ergebnisse ^{27}Al -NMR-spektroskopischer Messungen an Alumosilicatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung gehen De Jong et al. [71] davon aus, dass ein Teil der Al^{3+} -Ionen in tetraedrischer Koordination vorliegt, für den größten Teil der Al^{3+} -Ionen der Koordinationszustand jedoch nicht eindeutig bestimmt werden kann. Die Koordinationszahl liegt zwischen 4 und 6.

Analog zum tectosilicatischen Bereich wird auch für den peralumischen Bereich das Auftreten von Triclustern, bei denen jeweils drei $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder über ein gemeinsames Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind, vorgeschlagen [72-78].

2.4.3 Einfluss der Temperatur

Der Temperatureinfluss auf die Lage der Gleichgewichtsreaktion (26) in Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicaten ist von zahlreichen Autoren mittels (^{17}O , ^{23}Na , ^{27}Al und ^{29}Si) NMR- und Raman-Spektroskopie untersucht worden – z. B. [40, 45, 47, 79-84]. In Natron- und Natron-Kalksilicatgläsern und -schmelzen verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts entsprechend Gleichung (27) mit zunehmender Temperatur nach rechts [47-48, 85-86]. Folglich nimmt im Silicatnetzwerk die Zahl der $[\text{SiO}_4]$ -Struktureinheiten mit vier Brückensauerstoffen mit steigender Temperatur zu. Maehara et al. [80], die Natronsilicate der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ mit $x = 15, 25$ und 33 mol\% Raman-spektroskopisch im Temperaturbereich von 25 bis 1500 °C untersuchten, berichten, dass die Lage der Gleichgewichtsreaktion (27) vor allem im Bereich hoher Na_2O -Konzentrationen von der Temperatur abhängt.

Die Untersuchung des Einflusses der Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung von Natronsilicatgläsern auf die Gleichgewichtslage entsprechend Gleichung (27) und damit auf die Verteilung der $[\text{SiO}_4]$ -Struktureinheiten im Silicatnetzwerk zeigt, dass

der Anteil der Q^2 - und Q^4 - Struktureinheiten mit der Abkühlgeschwindigkeit zunimmt [79, 87].

Infolge der Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systemen wird eine zusätzliche Struktureinheit gebildet: Q^1 – $[\text{SiO}_4]$ -Struktureinheit mit einem Brückensauerstoff [84]. Somit wird eine zusätzliche Gleichgewichtsreaktion zur vollständigen Beschreibung der Strukturverhältnisse benötigt.



Die Gleichgewichtsreaktion (27) wird durch die Gleichgewichtsreaktion (28) in dem Maße beeinflusst, dass sich der Anteil der Q^3 -Struktureinheiten im Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur erhöht. Die Lage des Gleichgewichts entsprechend Gleichung (27) verschiebt sich in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systemen mit zunehmender Temperatur nach links [83].

3 Experimentelles

3.1 Experimentell untersuchte Glassysteme

Es sind Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatgläser bzw. -schmelzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht worden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die erschmolzenen Grundgläser.

Tab. 1: Glas- bzw. Schmelzzusammensetzungen

Glaszusammensetzung in mol%	x
$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$	15, 20, 26, 33
$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$	10, 12.5, 16, 20, 26
$(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$	0, 5, 10, 15
$26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$	0, 5, 10, 15, 20
$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	10, 15, 20, 25, 26
$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	2.5, 5, 10, 15, 20, 25
$5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	10, 12.5, 15, 20

3.2 Herstellung der untersuchten Gläser bzw. Schmelzen

Die mittels Square-Wave Voltammetrie untersuchten Schmelzzusammensetzungen wurden jeweils aus den analysen- bzw. chemischreinen Rohstoffen SiO_2 (Roth), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Merck), CaCO_3 (Merck) und Na_2CO_3 (Roth) in einem Platintiegel in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei 1250-1630 °C in einem Superkanthalofen erschmolzen und in diesem für 2.5-3 Stunden belassen. Die erhaltenen Schmelzen sind im kalten Wasser abgeschreckt und anschließend mit Hilfe einer Planetenmühle auf eine Korngröße < 1mm zerkleinert worden.

Zu einem Teil des Grundglasgemenges wurde die 1 mol% entsprechende Menge CuO (keine Herstellerangabe) gegeben und mit diesem vermischt. Dieses CuO-Grundglasgemenge ist in einem Platinmesstiegel überführt und bei 1550-1600 °C im Superkanthalofen eingeschmolzen worden. Um eine hinreichende Homogenisierung der dotierten Gläser zu gewährleisten, wurden diese in kaltem Wasser gefrittet und erneut im Platinmesstiegel eingeschmolzen. Nachdem eine augenscheinlich homogene und blasenfreie bzw. nahezu blasenfreie Schmelze vorlag, ist diese im Messtiegel an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt worden. Die erkaltete Schmelze wurde in den Messofen überführt und auf 1600 °C erhitzt.

Die für die UV/vis/NIR- und ESR-spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Gläser wurden zum einen durch Ausbohren der erkalteten Schmelzen aus dem Platinmesstiegel mittels eines Hohlbohrers und zum anderen durch Gießen der Schmelzen nach Beendigung der voltammetrischen Messungen bei 1500 bzw. 1550 °C in eine Stahlform erhalten. Die gegossenen Schmelzen sind in einen Kühllofen überführt, für 30 Minuten bei $T_g + 50 \text{ K}$ gehalten und mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ spannungsfrei auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

3.3 Square-Wave Voltammetrie

3.3.1 Aufbau der Messzelle und der Ofenanlage

Zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen mittels Square-Wave Voltammetrie wurde eine Dreielektrodenanordnung gewählt. Ein Platindraht mit einem Durchmesser von 1 mm diente dabei als Arbeitselektrode. Die Eintauchtiefe der Arbeitselektrode ist mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessung kontrolliert und reproduzierbar eingestellt worden (siehe Kapitel 3.3.2). Als Gegenelektrode diente ein an einen Platindraht geschweißtes Platinblech mit einer Oberfläche von 1 cm^2 . Zur Stabilisierung der Platindrähte wurden Al_2O_3 -Röhrchen eingesetzt. Ein mit Luft umspülter und mit Platinpaste versehener Y_2O_3 -stabilisierter ZrO_2 -Festelektrolyt (CeramTec), der die Form eines Zylinders besaß, bildete die Referenzelektrode. Dieser Festelektrolyt ist mit Hilfe eines Keramikklebers (Rath, Hüllhorst, Deutschland) an einem Al_2O_3 -Rohr, in welchem sich ein weiteres mit Platindraht bestücktes

Al_2O_3 -Röhrchen zur Platinkontaktierung und zur Spülung mit Luft befand, befestigt worden. Der Sauerstoffpartialdruck wurde während der gesamten Messung konstant gehalten.

Die Messzelle befand sich in einem widerstandsbeheizten MoSi_2 -Vertikalrohrföfen, der zur Gewährleistung einer störungsfreien Messung über den gesamten Temperaturbereich mit Gleichstrom betrieben wurde. Die Elektroden sind in einer Halterung fixiert und über das obere Ende des Ofenrohres in den Ofen eingebracht worden. Mittels eines vertikal verschiebbaren Al_2O_3 -Rohres wurde der die zu untersuchende Schmelze enthaltende Platinmesstiegel genau unterhalb der Elektroden im Ofenrohr positioniert. Die vertikale Ausrichtung des Messtiegels ist mit einer Mikrometeruhr auf 0.1 mm genau bestimmt worden. Beide Enden des Ofenrohres waren mit wassergekühlten Flanschen versehen.

Die Elektroden wurden mit einem Potentiostaten (Bank Elektronik Modell 75 L) verbunden. Dieser war über Digital/Analog- und Analog/Digital-Wandler mit dem PC gekoppelt und regelte das Potential zwischen der stromlos geführten Referenzelektrode und der Arbeitselektrode so, dass es einer extern vorgegebenen Sollspannung entsprach. Der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode resultierende Strom ist gemessen und aufgezeichnet worden. Zur ausführlichen Beschreibung des Aufbaus der Messanordnung siehe [88-89].

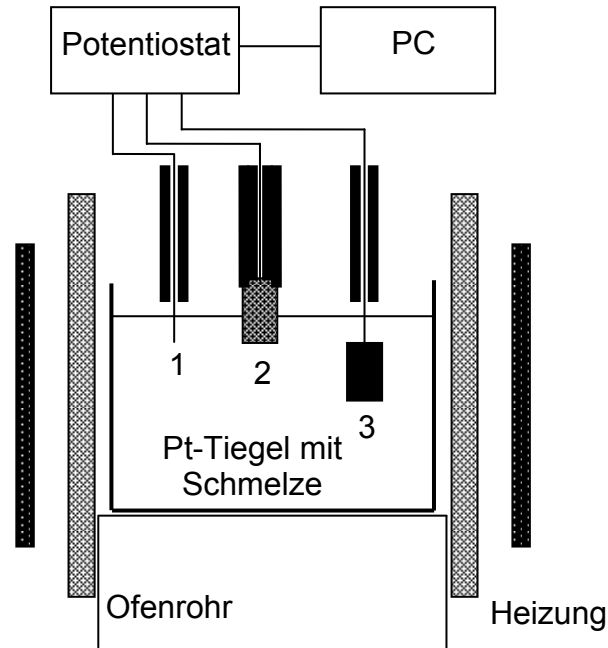


Abb. 3: Aufbau der Messapparatur

- 1: Arbeitselektrode (Pt-Draht $\varnothing = 1\text{ mm}$),
- 2: Referenzelektrode (Pt/ZrO₂-Stab, umspült mit Luft),
- 3: Gegenelektrode (Pt-Blech $A_0 = 1\text{ cm}^2$)

3.3.2 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Oberfläche der Arbeitselektrode, die in die Schmelze eintaucht, ist die Leitfähigkeit der Schmelze ermittelt worden. Diese verhält sich proportional zu Konzentration und Beweglichkeit der vorhandenen Ladungsträger – hier: Alkali- und Erdalkaliionen – und der Elektrodenoberfläche. Somit ist die Leitfähigkeit der Schmelze durch den kapazitiven Ladestrom der Schmelze und durch die Eintauchtiefe der Arbeitselektrode begrenzt. Durch das Anlegen einer hochfrequenten Rechteckspannung (10 kHz) an die Glasschmelze und dem damit verbundenen Fließen eines kapazitiven Stromes, dessen Höhe durch die Leitfähigkeit der Glasschmelze begrenzt ist, wurde diese aus der Spannungsamplitude und den resultierenden Strömen berechnet.

Die definierte Veränderung der Eintauchtiefe der Arbeitselektrode ermöglichte schließlich die Ermittlung der absoluten Eintauchfläche bzw. Elektrodenoberfläche aus dem linearen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Eintauchtiefe.

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist in [90-91] nachgewiesen.

3.3.3 Aufnahme und Auswertung der Voltammogramme

Zunächst ist die im Platinmesstiegel befindliche zu untersuchende Schmelze auf 1600 °C erhitzt worden. Anschließend tauchten die Elektroden in die Schmelze ein und die Eintauchtiefe der Arbeitselektrode wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Zur Durchführung der voltammetrischen Messungen ist die Schmelze im Ofen mit $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $\leq 1200 \text{ °C}$ abgekühlt und für 15 Minuten gehalten worden.

Die Voltammogramme wurden im Temperaturbereich von 800-1200 °C jeweils im Abstand von 50 K registriert, wobei, um eine Temperaturkonstanz zu gewährleisten, die Schmelze jeweils 15 Minuten bei der jeweiligen Temperatur vor Beginn der Messungen gehalten worden ist. Die Stepzeiten wurden jeweils im Bereich zwischen 1 und 400 ms variiert. Die Auswahl des Temperaturbereiches und der jeweils verwendeten Stepzeiten richtete sich nach der Zusammensetzung des jeweiligen untersuchten Glassystems. Dabei ist die obere Temperaturgrenze durch das Potential des $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ -Redoxübergangs und die untere Temperaturgrenze durch die Leitfähigkeit der Schmelze bestimmt worden.

Die Höhe der einzelnen Potentialstufen $\delta E = 5 \text{ mV}$ und die Amplitude der Rechteckspannung $\Delta E = 100 \text{ mV}$ wurden für alle Messungen konstant gehalten.

Zur Auswertung der aufgenommenen Voltammogramme sind neben den mit 1 mol% CuO-dotierten Schmelzen (1) auch die undotierten Schmelzen (2) gemessen worden. Die Differenzbildung der erhaltenen Strom-Potential-Kurven diene zur Eliminierung von Matrixeffekten. Die somit erhaltene Differenzkurve (3) wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit den theoretisch berechneten Kurven (4 a und 4 b) gefittet. Anhand der resultierenden Kurve (5) erfolgte die Bestimmung der jeweiligen Peakströme I_P und Peakpotentiale E_P .

In [12, 20] ist eine detaillierte Beschreibung des angewandten Verfahrens zur Auswertung der aufgenommenen Voltammogramme zu finden.

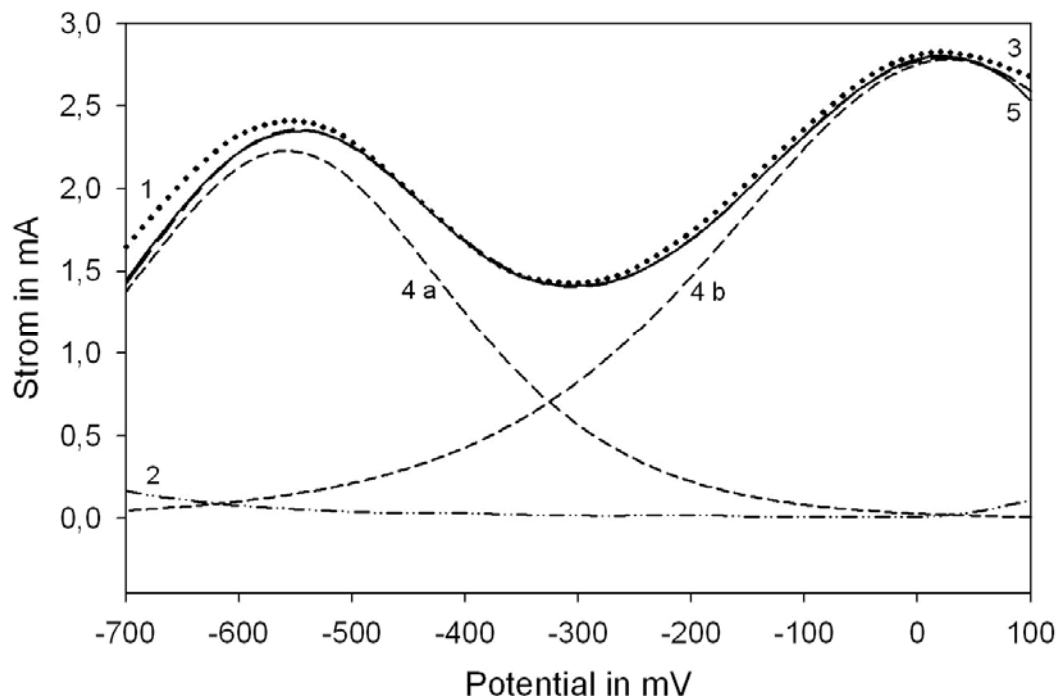


Abb. 4: Auswerteprozedur der Square-Wave Voltammogramme am Beispiel der Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 64 \text{ SiO}_2$ ($T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 100 \text{ ms}$)
 1: Glas dotiert mit 1 mol% CuO; 2: Grundglas; 3: Differenzkurve;
 4 a und 4 b: theoretisch berechnete Kurven und 5: Überlagerung der theoretischen Kurven

3.4 UV/vis/NIR-Absorptionsspektroskopie

3.4.1 Probenpräparation und Aufnahme der UV/vis/NIR-Absorptionsspektren

Sowohl die mit Hilfe eines Hohlbohrers aus dem Platinmesstiegel gebohrten zylinderförmigen Glasstücke als auch die in eine Stahlform gegossenen Gläser wurden geschnitten, geschliffen und poliert, so dass planparallele Probenstücke mit Dicken von je 2 mm in optischer Qualität vorlagen.

Die UV/vis/NIR-Absorptionsspektren der Gläser sind mit einem Zweistrahlsspektrophotometer (UV-3101 PC, Shimadzu, Tokio, Japan) im Wellenlängenbereich von 190-3200 nm bei Raumtemperatur gegen Luft aufgenommen worden.

3.4.2 Simulation und Auswertung der UV/vis/NIR-Absorptionsspektren

Die Simulation der UV/vis/NIR-Spektren erfolgte mit dem Spektrensimulationsprogramm PeakFit 4.0. Dazu wurden die aufgenommenen Absorptionsspektren zunächst in energielineare Spektren umgewandelt und anschließend einer Basislinienkorrektur unter Anwendung einer Zweipunkt-Basislinie sowie einer Glättung nach dem Loess-Verfahren unterzogen. Im Bereich von ca. 4000-20000 bzw. 22000 cm^{-1} ist eine symmetrische Bande in Form einer Gauss-Kurve angenommen worden. Die von PeakFit 4.0 gelieferten Daten über die jeweilige Lage dieser Bande wurden im Rahmen der weiteren Datenauswertung verwertet.

3.5 ESR-Spektroskopie

3.5.1 Probenpräparation, Aufnahme und Auswertung der ESR-Spektren

Die aus dem Platinmesstiegel ausgebohrten Glasstücke und die in eine Stahlform gegossenen Gläser wurden zunächst geschnitten und anschließend mit Hilfe einer Kugelmühle in Pulverform überführt. Die Einwaage der jeweiligen Glasprobe lag im Bereich von 0.3 bis 0.4 g.

Die Messungen sind mit einem X-Band (9.4 GHz) ESR-Spektrometer (ESP300-E, Bruker, Karlsruhe, Deutschland) bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Spinzahlbestimmungen erfolgten gegen den Standard 1.1-Diphenyl-2-picterylhydroxyl, welches wiederum gegen $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ kalibriert wurde.

Zur Auswertung der erhaltenen ESR-Spektren, bei der besonderes Augenmerk auf die Bestimmung der g-Werte gelegt worden ist, diente das WIN-EPR Programm der Firma Bruker.

3.6 Viskositätsmessungen

Die Kenntnis der Temperatur, bei der die Glasschmelze eine bestimmte Viskosität aufweist, ist zur Bestimmung der viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten notwendig. Deshalb wurden die Viskositäten der untersuchten Glasschmelzen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters (VIS 403, Bähr, Hüllhorst, Deutschland) experimentell bestimmt. Dazu sind jeweils 13.8 cm^3 der fein gepulverten Glasprobe in einem Pt/Rh-Tiegel in einem widerstandsbeheizten Vertikalrohrföfen eingeschmolzen und nach Erreichen der Zieltemperatur der zylindrische Pt/Rh-Rotor von oben in die Glasschmelze eingetaucht worden. Mittels eines PCs wurden die Rotationsgeschwindigkeiten sowie die dabei auftretenden Kräfte kontrolliert und somit die Viskosität der Schmelze bezogen auf die jeweilige Temperatur aufgezeichnet.

4 Ergebnisse

4.1 Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Die Thermodynamik des in Gleichung (1) dargestellten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts wurde mittels der Square-Wave Voltammetrie bestimmt. Die Auswertung der aufgenommenen Voltammogramme erfolgte hinsichtlich des Einflusses der Temperatur und des Einflusses der Zusammensetzung der Schmelze auf die Lage des Gleichgewichts.

4.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen weisen die aufgenommenen Voltammogramme im Temperaturbereich $800\text{ °C} \leq T \leq 1200\text{ °C}$ zwei Maxima auf. Während das Maximum im Bereich positiver bzw. weniger negativer Potentiale durch den $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergang verursacht wird, kann das Maximum im negativeren Potentialbereich dem Cu^0/Cu^+ -Redoxübergang zugeschrieben werden [92]. Beide Maxima verschieben sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Potentialen, d. h. die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts verschiebt sich entsprechend Gleichung (1) nach rechts. Somit wird mit zunehmender Temperatur der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht erhöht. Die Zunahme des Anteils der reduzierten Spezies im Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur ist allen bisher in Glasschmelzen untersuchten polyvalenten Ionen gemein. Einzig das Ag^0/Ag^+ -Redoxpaar verschiebt mit zunehmender Temperatur die Lage seines Redoxgleichgewichts zugunsten der Ag^+ -Ionen und damit auf die Seite der oxidierten Spezies [93-94, 105].

Die für eine Schmelze mit der Zusammensetzung $16\text{ Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ CaO} \cdot 74\text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO im Temperaturbereich von $850\text{--}1100\text{ °C}$, $\tau = 100\text{ ms}$ erhaltenen Square-Wave Voltammogramme zeigt Abbildung 5. Im untersuchten Temperaturbereich weisen die aufgenommenen Voltammogramme jeweils zwei Maxima auf, die sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Potentialen hin

verschieben: Bei 850 °C liegen die Maxima bei ~ -580 mV und -20 mV, dagegen bei 1000 °C bei ~ -520 mV und +30 mV. Weiterhin ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Temperatur die gemessenen Peakströme ebenfalls zunehmen. Ursache für diese Zunahme ist die zunehmende Beweglichkeit der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen in der Schmelze und die damit verbundene Zunahme der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten.

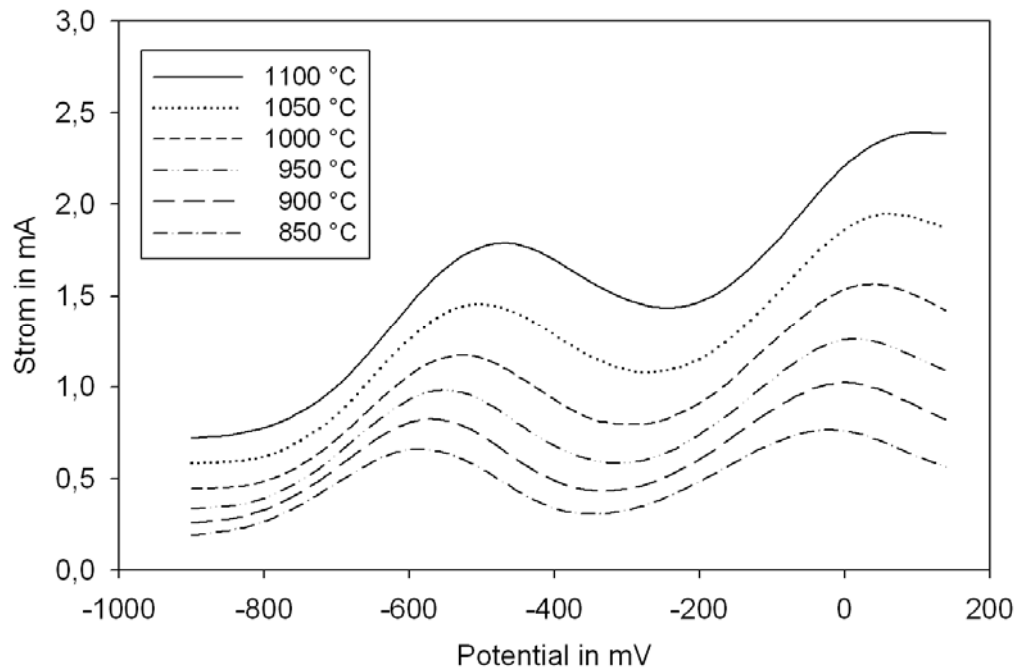


Abb. 5: Voltammogramme der Schmelze $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO im Temperaturbereich von 850-1100 °C, $\tau = 100 \text{ ms}$.

Für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen trat der Peak des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaars erst bei Temperaturen $\leq 1200 \text{ °C}$ auf. Bei höheren Temperaturen liegt das Potential dieses Redoxübergangs außerhalb des zugänglichen Potentialbereichs bzw. der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Peak wird vom O^{2-}/O_2 -Peak, dem die Oxidation des Netzwerksauerstoffs zugrunde liegt, überdeckt. Um eine Bestimmung der Peakpotentiale mit hinreichender Genauigkeit gewährleisten zu können, sind ausschließlich Peakpotentiale $\leq 100 \text{ mV}$ im Falle der Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicatschmelzen und $\leq 150 \text{ mV}$ der untersuchten Alumosilicatschmelzen berücksichtigt worden.

Das Potential der Reduktion der Cu^+ -Ionen zu metallischem Kupfer wird durch die Verbindungsbildung zwischen Kupfer und dem Elektrodenmaterial Platin beeinflusst. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit die Lage des Cu^+/Cu^0 -Peaks nicht ausgewertet und damit auf die Thermodynamik dieses Redoxübergangs nicht eingegangen.

In Abbildung 6 ist beispielhaft die im Rahmen der Fehlergrenzen lineare Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich anhand der untersuchten Natronsilicat- bzw. Natron-Kalksilicatschmelzen dargestellt. Die ermittelten Peakpotentiale nehmen mit zunehmender Temperatur zu.

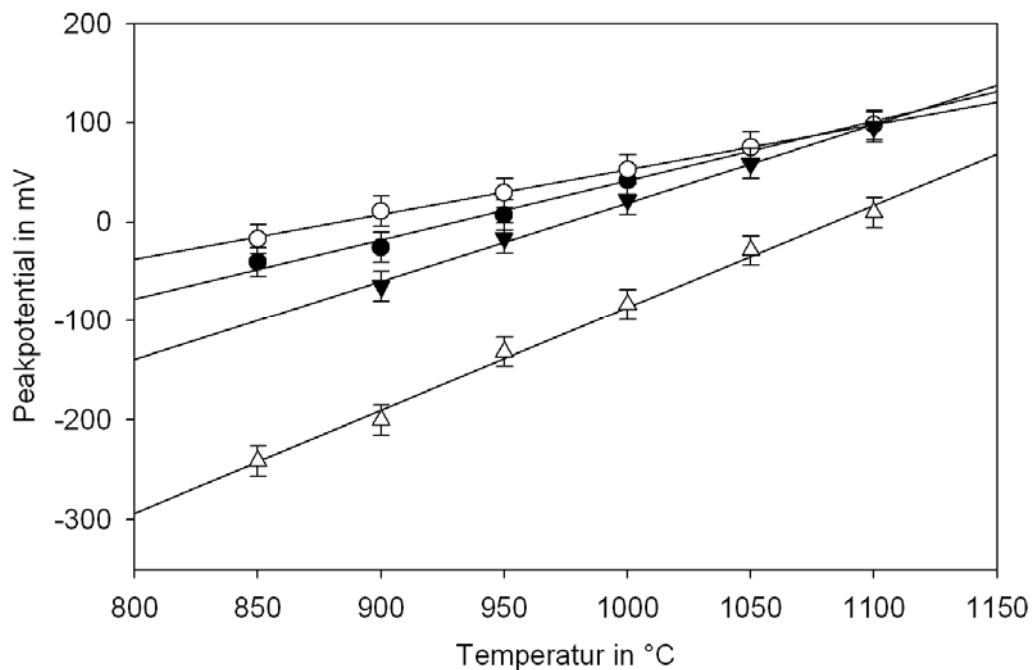


Abb. 6: Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur für die jeweils mit 1 mol% CuO-dotierten Schmelzen: ○: 16 Na₂O · 10 CaO · 74 SiO₂; ●: 26 Na₂O · 74 SiO₂; ▼: 11 Na₂O · 15 CaO · 74 SiO₂ und △: 10 Na₂O · 10 CaO · 80 SiO₂. Fehler Peakpotential = ± 15 mV

Die für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen des Fehlers gefundene lineare Abhängigkeit der ermittelten Peak- bzw. Standardpotentiale von der Temperatur ermöglicht entsprechend Gleichung (6) die Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie ΔH° ,

der Standardreaktionsentropie ΔS° sowie der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante $K(T)$. Aus dieser lässt sich nach Gleichung (3) unter der Annahme eines Gleichgewichts mit Luft das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnis ermitteln.

4.1.2 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Um den Einfluss der Zusammensetzung der Schmelze auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts erfassen zu können, sind Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen mit unterschiedlichem Na_2O -Gehalt und Alumosilicatschmelzen mit unterschiedlichem Al_2O_3 - und Na_2O -Gehalt untersucht worden.

4.1.2.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Die Variation des Na_2O -Gehalts erfolgte in den Schmelzsystemen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26, 33 \text{ mol\%}$) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 16, 20, 26 \text{ mol\%}$) auf Kosten des SiO_2 -Gehalts und im System $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15 \text{ mol\%}$) zu Lasten des CaO -Gehalts der Schmelzen. Somit nimmt in den ersten beiden Systemen die Zahl der Trennstellensauerstoffe mit zunehmendem Na_2O -Gehalt der Schmelzen zu, wodurch der Vernetzungsgrad der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder herabgesetzt wird. Dagegen wird im System $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10 \text{ und } 15 \text{ mol\%}$) durch den Austausch von Na_2O gegen CaO eine Verstärkung des Netzwerkes bezogen auf den ursprünglichen Zustand erzielt, da die gebildeten Trennstellensauerstoffe über das Ca^{2+} -Ion eine gewisse Bindung erhalten.

Abbildung 7 zeigt den Einfluss der Na_2O -Konzentration der untersuchten binären Natronsilicatschmelzen auf die Lage der ermittelten Peakpotentiale bei 950, 1000, 1050 und 1100 °C.

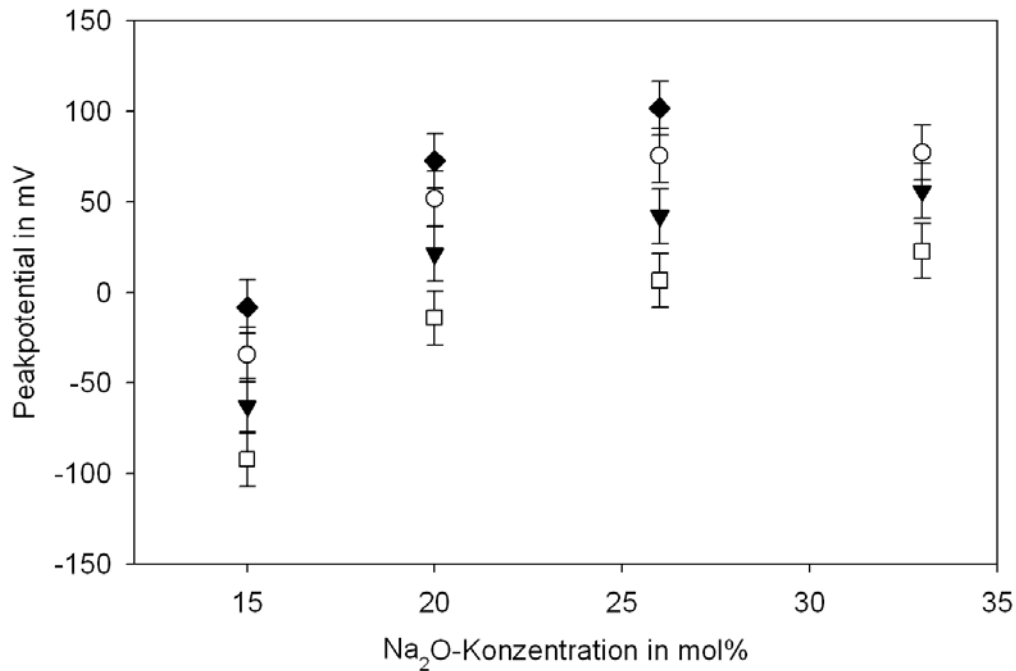


Abb. 7: Peakpotentiale im Temperaturbereich von 950-1100 °C in Abhängigkeit von der Na₂O-Konzentration des Schmelzsystems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$.
 □: 950 °C; ▼: 1000 °C; ○: 1050 °C und ◆: 1100 °C.

Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Mit zunehmender Na₂O-Konzentration der Schmelze und damit mit zunehmender optischer Basizität nehmen die ermittelten Peakpotentiale des Cu⁺/Cu²⁺-Redoxübergangs zu. Folglich verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts entsprechend Gleichung (1) nach rechts, wodurch der Anteil der Cu⁺-Ionen erhöht wird. Für die Schmelze 33 Na₂O · 67 SiO₂ dotiert mit 1 mol% CuO liegt das Potential des Cu⁺/Cu²⁺-Redoxübergangs bei 1100 °C außerhalb des akzeptablen Potentialbereichs (> 100 mV) und ist deshalb nicht in die Auswertung mit einbezogen worden. Während für diese Schmelze die Peakpotentiale im angegebenen Temperaturbereich ausschließlich im positiven Potentialbereich liegen, weist der Cu⁺/Cu²⁺-Redoxübergang in der 15 Na₂O · 85 SiO₂-Schmelze nur negative Potentiale auf. Die Differenz der Peakpotentiale dieser Schmelzzusammensetzungen beträgt ~ 115 mV.

Die $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen ($x = 10, 12.5, 16, 20$ und 26 mol\%) jeweils dotiert mit 1 mol\% CuO verhalten sich analog (siehe Abbildung 8): Mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Schmelze (bis 16 mol\%) nehmen die Peakpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs zu und der Anteil der reduzierten Spezies im Gleichgewicht wird erhöht. Im dargestellten Temperaturbereich sind die Peakpotentiale der Schmelze $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ maximal und liegen wie die Peakpotentiale der Schmelzen mit 20 und $26 \text{ mol\% Na}_2\text{O}$ ausschließlich im positiven Potentialbereich. Die weitere Zunahme der Na_2O -Konzentration bewirkt eine geringfügige Abnahme der ermittelten Peakpotentiale (bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$: $\sim 25 \text{ mV}$).

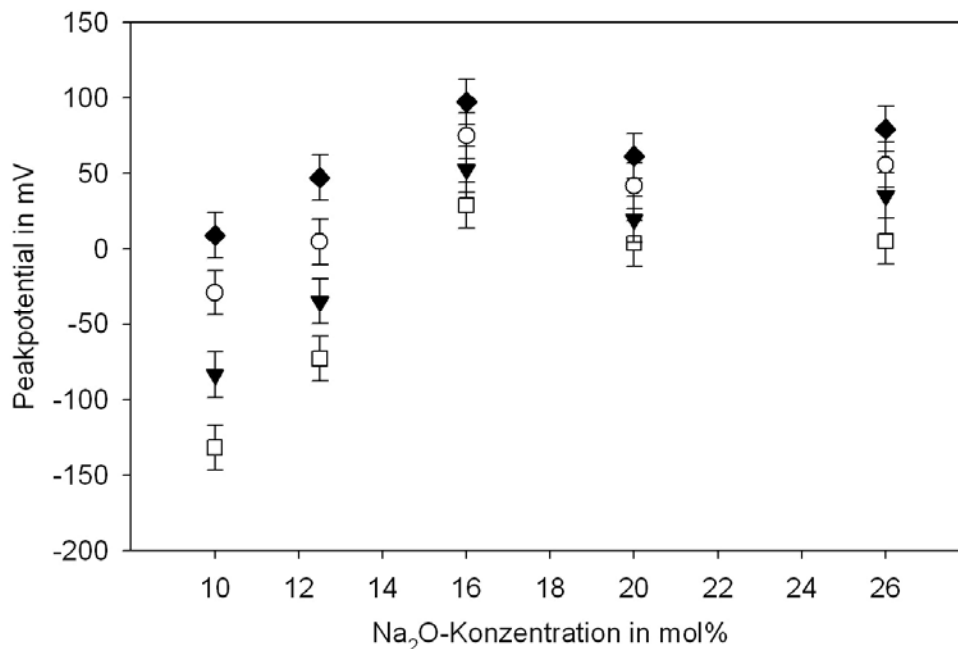


Abb. 8: Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Na_2O -Konzentration des Schmelzsystems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ im Temperaturbereich von 950 - $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. □: $950 \text{ }^\circ\text{C}$; ▼: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; ○: $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ und ◆: $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Im Schmelzsystem $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10$ und 15 mol\%) ist der Einfluss einer konstanten molaren Konzentration an Netzwerkwanderionen ($[\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}] = 26 \text{ mol\%}$) im Zuge eines variablen $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ -Verhältnisses untersucht worden. Den Verlauf der Peakpotentiale mit zunehmender CaO -Konzentration bzw. abnehmender Na_2O -Konzentration im Temperaturbereich von 900 - $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt Abbildung 9. Auch in diesem System ist für die Schmelze mit dem geringsten Na_2O -Gehalt das Potential des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs am kleinsten. Bei $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzt das $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ -Verhältnis der Schmelze keinen Einfluss auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts – die Peakpotentiale sind unabhängig von der Na_2O - bzw. CaO -Konzentration der Schmelze konstant. Diese Konstanz der Peakpotentiale spiegelt sich in den zugehörigen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnissen wider (siehe Tabelle 2), d. h. der Anteil der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen im Gleichgewicht ist unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze.

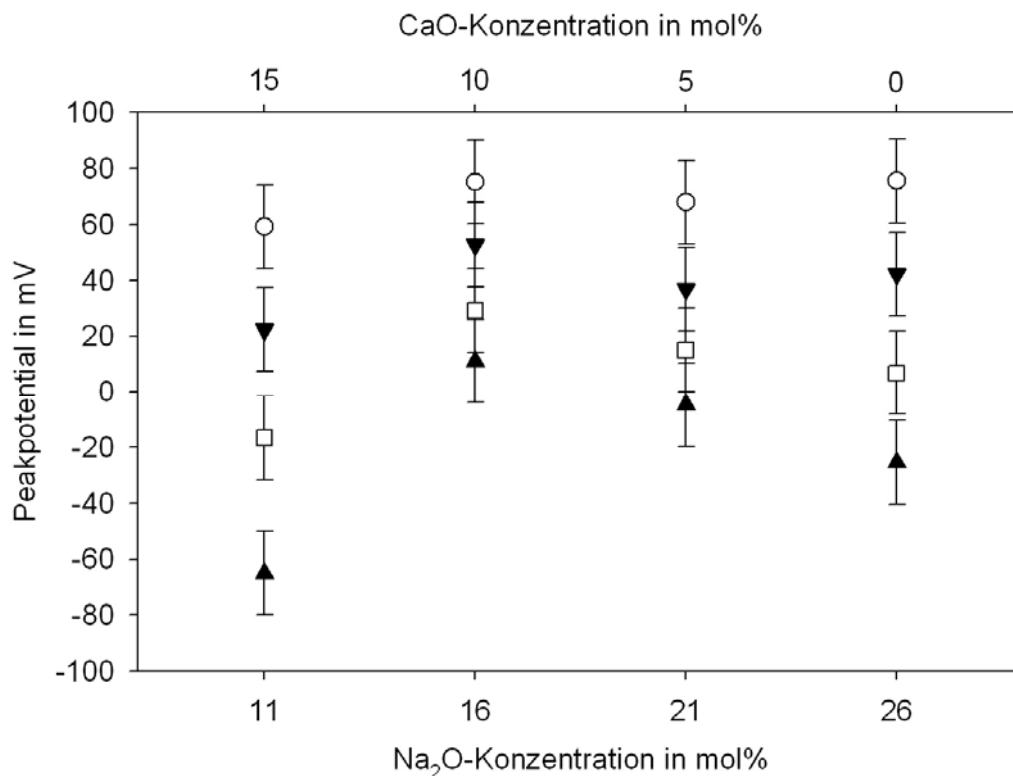


Abb. 9: Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Na_2O - bzw. CaO -Konzentration des $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Schmelzsystems im Temperaturbereich von 900 - $1050 \text{ }^\circ\text{C}$. ▲: $900 \text{ }^\circ\text{C}$; □: $950 \text{ }^\circ\text{C}$; ▼: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und ○: $1050 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Die aus dem linearen Anstieg der Standardpotentiale mit der Temperatur ermittelten Standardreaktionsentropien ΔS° sowie die Standardreaktionsenthalpien ΔH° und die jeweils zugehörigen $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2: Standardreaktionsenthalpien ΔH° , Standardreaktionsentropien ΔS° und $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ (1000 °C, 0.21 bar) des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) der Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen

[Na ₂ O] in mol%	[CaO] in mol%	[SiO ₂] in mol%	ΔH° in kJ · mol ⁻¹ (Fehler = ± 2)	ΔS° in J · mol ⁻¹ · K ⁻¹ (Fehler = ± 2)	$\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ 1000 °C; 0.21 bar (Fehler = ± 0.1)
15		85	76	52	-0.25
20		80	66	50	0.06
26		74	70	55	0.17
33		67	85	67	0.20
10	10	80	136	97	-0.34
12.5	10	77.5	104	76	-0.13
16	10	74	52	42	0.21
20	10	70	45	34	0.08
26	10	64	61	47	0.12
11	15	74	96	73	0.08
21	5	74	59	46	0.17

Die Standardreaktionsentropien ΔS° der untersuchten binären Natronsilicatschmelzen liegen zwischen 52 und 67 J · mol⁻¹ · K⁻¹ und damit in einem engen Bereich. Demnach treten in den Anstiegen der Peakpotential-Temperatur-Geraden keine großen Unterschiede auf. Gleiches gilt für die untersuchten Natron-Kalksilicatschmelzen mit variabler CaO-Konzentration: Hier erstrecken sich die ΔS° -Werte über einen Bereich von 42-73 J · mol⁻¹ · K⁻¹. Für die Natron-Kalksilicatschmelzen mit konstantem CaO-Gehalt variieren die Standardreaktionsentropien deutlich stärker. Sie liegen zwischen 45 und 136 J · mol⁻¹ · K⁻¹.

4.1.2.2 Alumosilicate

Die folgenden Schmelzen wurden hinsichtlich des Einflusses der Al_2O_3 -Konzentration voltammetrisch untersucht: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15, 20 \text{ mol\%}$) und $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 15, 20 \text{ mol\%}$). Alle Schmelzzusammensetzungen liegen im peralkalischen $\{([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}]) > [\text{Al}_2\text{O}_3]\}$ bzw. tectosilicatischen Bereich $\{([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}]) = [\text{Al}_2\text{O}_3]\}$.

In Abbildung 10 ist zum einen der Einfluss der Al_2O_3 -Einführung in das Silicatnetzwerk und zum anderen der Einfluss eines zunehmenden Al_2O_3 -Gehaltes auf die Potentiallage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs und damit auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts dargestellt.

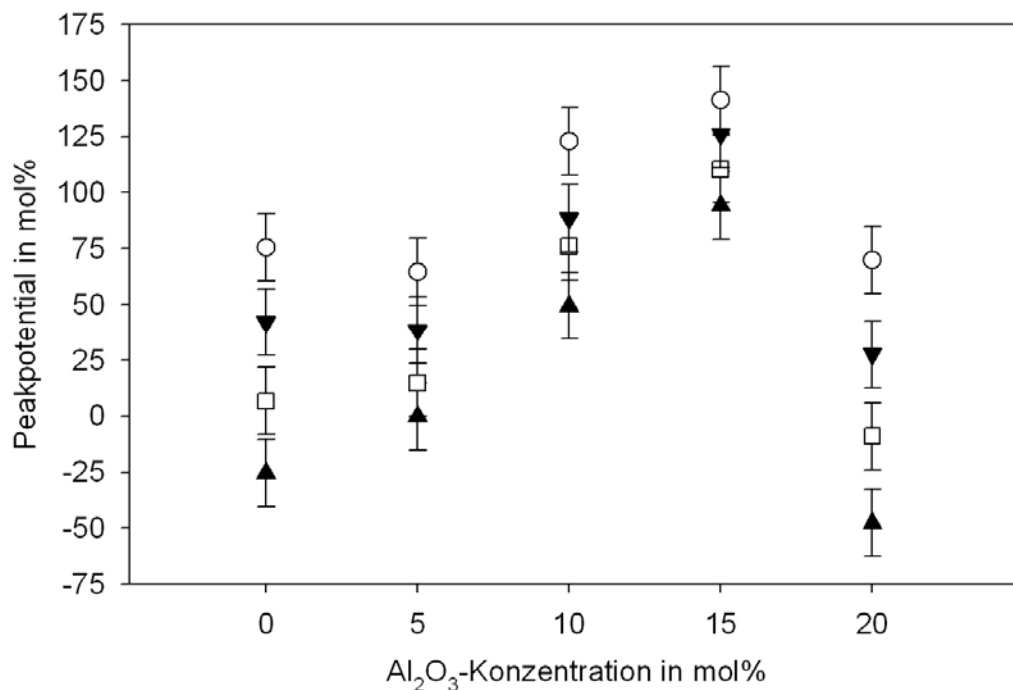


Abb. 10: Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Al_2O_3 -Konzentration der $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen im Temperaturbereich von 900-1050 °C. ▲: 900 °C; □: 950 °C; ▼: 1000 °C und ○: 1050 °C.

Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Die Einführung von Al_2O_3 in das Silicatnetzwerk wirkt sich im dargestellten Temperaturbereich nicht auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) aus. Die ermittelten Peakpotentiale bleiben konstant.

Diese Beobachtung steht im Einklang mit den ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnissen bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft, die innerhalb des Fehlers ebenfalls übereinstimmen. Die Zunahme der Al_2O_3 -Konzentration, die mit einer Zunahme der im Silicatnetzwerk gebildeten formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder einhergeht, führt zu einer Verschiebung der Peakpotentiale in positiver Richtung. Demnach verlagert sich das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht auf die Seite der Cu^+ -Ionen. Diese können, aufgrund der übereinstimmenden Größenordnung der Ionenradien $\{r(\text{Na}^+) = 0.098 \text{ nm}, r(\text{Cu}^+) = 0.096 \text{ nm} [37]\}$ neben den bereits vorhandenen Na^+ -Ionen ebenfalls als Ladungskompensatoren für die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder fungieren. Die Peakpotentiale erreichen bei einem Konzentrationsverhältnis von $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.6$ ein Maximum. Die weitere Zunahme des Al_2O_3 -Gehalts ist mit einer Abnahme der Potentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs und damit mit einer Links-Verschiebung der Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) verbunden. Folglich nimmt der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht ab. Dieses spiegelt sich auch in dem $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnis wider, das bei 1000 °C um 1.7 auf 1.4 abnimmt (siehe Tabelle 3).

Den Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration auf die Potentiallage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs für die $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen ($x = 10, 12.5, 15$ und 20 mol\%) im Temperaturbereich von 900-1000 °C zeigt Abbildung 11.

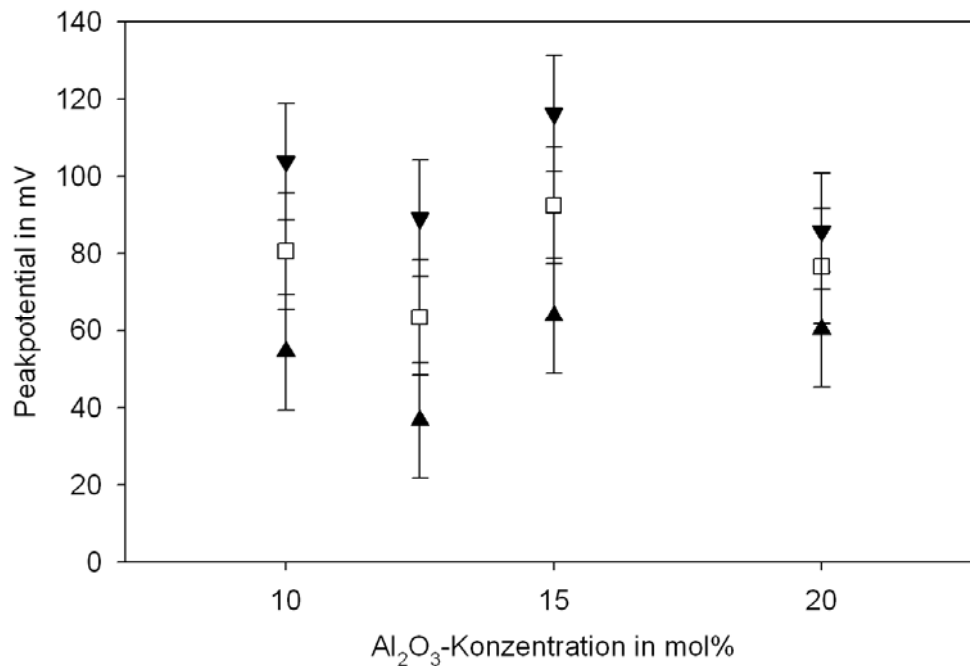


Abb. 11: Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Al_2O_3 -Konzentration der $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen im Temperaturbereich von 900-1000 °C. ▲: 900 °C; □: 950 °C und ▼: 1000 °C.

Fehler Peakpotentiale = $\pm 15 \text{ mV}$

Für alle Schmelzzusammensetzungen liegt im angegebenen Temperaturbereich der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergang im positiven Potentialbereich. Die ermittelten Peakpotentiale der Schmelzen können für die jeweiligen Temperaturen im Rahmen der Fehlergrenzen als konstant angesehen werden. Demnach wirkt sich die Al_2O_3 -Konzentration und damit die zunehmende Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Netzwerk in diesem Fall nicht auf den Anteil an Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht bzw. auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts aus. Die ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnisse bei 1000 °C (siehe Tabelle 3) bringen dies ebenfalls zum Ausdruck.

Neben dem Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration ist auch der Einfluss der Na_2O -Konzentration der Schmelzen auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts bestimmt worden. Dazu wurden Schmelzen der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 15, 20$ und 26 mol\%) und

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 2.5, 5, 10, 15, 20$ und 25 mol\%) voltammetrisch untersucht. Bei diesen Zusammensetzungen liegen sowohl peralkalische und tectosilicatische $\{[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq [\text{Na}_2\text{O}]\}$ als auch peralumische Schmelzen $\{[\text{Al}_2\text{O}_3] > [\text{Na}_2\text{O}]\}$ vor.

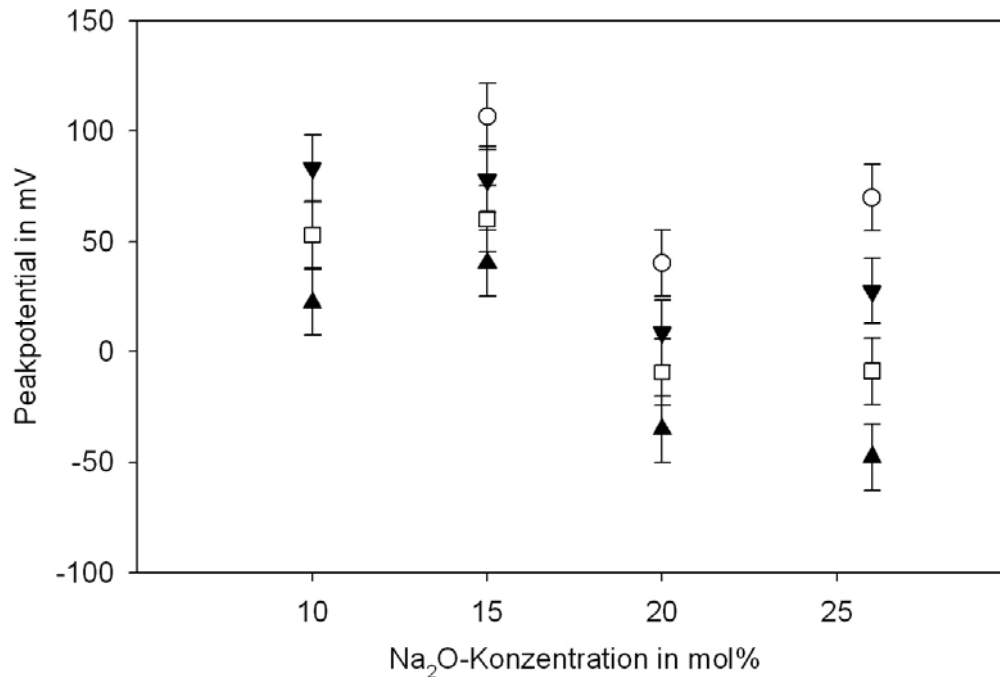


Abb. 12: Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration der Schmelzen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ im Temperaturbereich von 900-1050 °C. ▲: 900 °C; □: 950 °C; ▼: 1000 °C und ○: 1050 °C.

Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Beim Übergang vom peralkalischen in den tectosilicatischen Bereich der Schmelzzusammensetzungen werden die zuvor konstanten Peakpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs kleiner (siehe Abbildung 12). Der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht wird somit zugunsten des Anteils der Cu^{2+} -Ionen erniedrigt. Die weitere Zunahme des Na_2O -Gehalts der Schmelze auf 26 mol% wirkt sich nicht auf die Gleichgewichtslage bzw. das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnis aus (Tabelle 3).

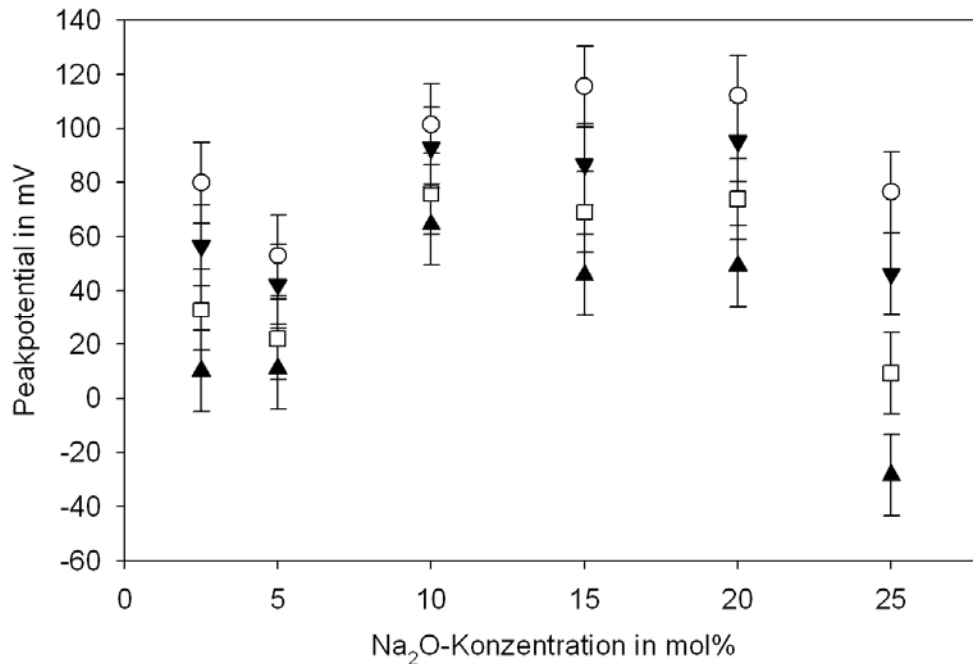


Abb. 13: Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Na₂O-Konzentration der Schmelzen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ im Temperaturbereich von 900-1050 °C. ▲: 900 °C; □: 950 °C; ▼: 1000 °C und ○: 1050 °C. Fehler Peakpotential = $\pm 15 \text{ mV}$

Im Bereich kleiner Na₂O-Konzentrationen ($x = 2.5$ und 5 mol\%) bzw. großer $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$ -Verhältnisse (0.67 und 0.8) im peralkalischen Bereich des Schmelzsystems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ sind die Peakpotentiale und somit die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts im angegebenen Temperaturbereich (Abbildung 13) konstant. Die Zunahme der Na₂O-Konzentration auf 10 mol% und die damit verbundene Abnahme des $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$ -Verhältnisses auf 0.5 führt bei 900 °C zu einem Anstieg der Peakpotentiale um 54 mV auf 65 mV. Der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht, die neben den Na^+ - (und Ca^{2+})-Ionen zur Ladungskompensation der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder beitragen, wird somit erhöht. Die Abnahme des $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$ -Verhältnisses auf 0.28 ist bei 900 °C mit einer Verschiebung der ausschließlich positiven Potentiallage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs in den negativen Bereich verbunden. Das heißt, die im Konzentrationsbereich von 10-20 mol% Na₂O konstanten Peakpotentiale nehmen ab und somit wird mit abnehmender Anzahl an $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Netzwerk der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht erniedrigt.

In Tabelle 3 sind die entsprechend Gleichung (1) ermittelten Standardreaktionsenthalpien ΔH° , Standardreaktionsentropien ΔS° und die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxverhältnisse bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft der untersuchten Alumosilicatschmelzen zusammengefasst.

Tab. 3: Standardreaktionsenthalpien ΔH° , Standardreaktionsentropien ΔS° und $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ (1000 °C, 0.21 bar) des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) der untersuchten Alumosilicatschmelzen

[Na ₂ O]	[CaO]	[Al ₂ O ₃]	[SiO ₂]	ΔH°	ΔS°	$\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$
in	in	in	in	in	in	1000 °C; 0.21 bar
mol%	mol%	mol%	mol%	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
				(± 2)	(± 2)	(± 0.1)
26			74	70	55	0.17
26		5	69	52	41	0.18
26		10	64	44	38	0.36
26		15	59	25	26	0.49
26		20	54	106	82	0.15
5	15	10	70	52	46	0.41
5	15	12.5	67.5	50	42	0.34
5	15	15	65	53	48	0.46
5	15	20	60	28	26	0.35
10		20	70	55	55	0.32
15		20	65	42	42	0.32
20		20	60	36	36	0.25
2.5	10	10	77.5	51	41	0.23
5	10	10	75	30	23	0.15
10	10	10	70	23	22	0.36
15	10	10	65	49	42	0.36
20	10	10	60	42	37	0.36
25	10	10	55	78	61	0.15

4.2 Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Unter bestimmten Voraussetzungen (siehe Kapitel 2.3.4) erlaubt die Square-Wave Voltammetrie die Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten. Somit ist es möglich, den Einfluss der Temperatur und der Schmelzzusammensetzung auf die Kupfer-Diffusion im Silicatnetzwerk zu erfassen.

4.2.1 Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Die Stepzeit τ besitzt keinen Einfluss auf die Potentiallage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs, d. h. die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpeaks ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der gewählten Stepzeit. Die Höhe der gemessenen Peakströme wird von der Stepzeit beeinflusst, so dass entsprechend Gleichung (13) die Peakströme mit zunehmender Stepzeit abnehmen. In Abbildung 14 ist dieser Sachverhalt beispielhaft für die Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$ dargestellt.

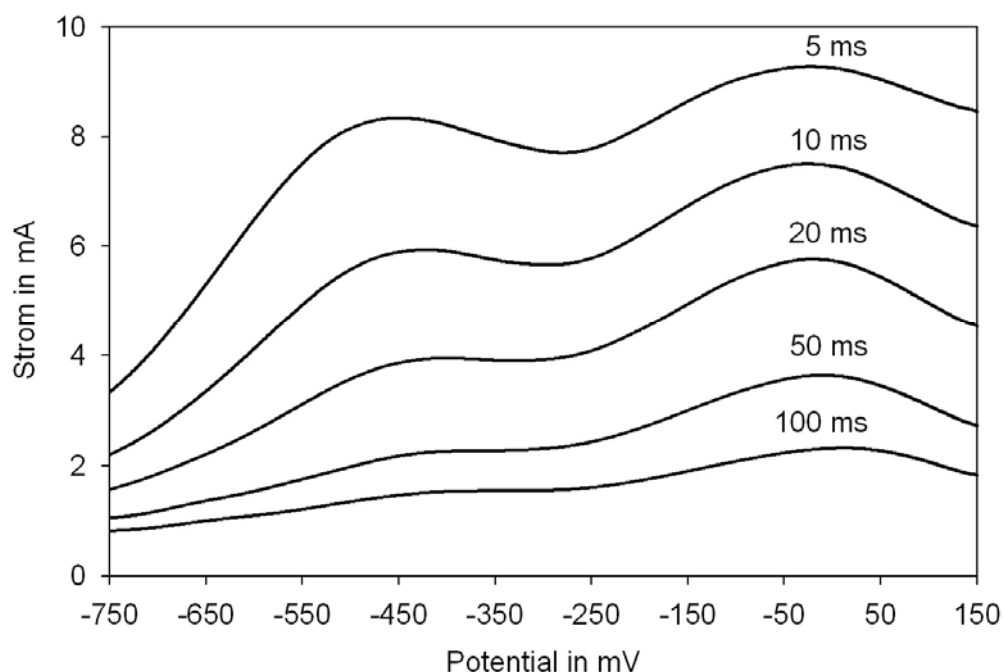


Abb. 14: Abhängigkeit der gemessenen Peakströme von der Stepzeit τ in der Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO , $T = 950^\circ\text{C}$. Fehler $I_p = \pm 5\%$

Zur Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten aus den gemessenen Peakströmen dürfen entsprechend der in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Voraussetzungen nur diffusionskontrollierte Ströme, d. h. Ströme die linear mit $\tau^{-0.5}$ korrelieren, berücksichtigt werden. Vor allem im Fall kleiner Stepzeiten ($\tau \leq 5$ ms) ist es möglich, dass aufgrund eines kapazitiven Stromanteils dieser lineare Zusammenhang nicht gegeben ist (siehe Abbildung 15). Diese Ströme wurden nicht zur Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten nach Gleichung (13) herangezogen.

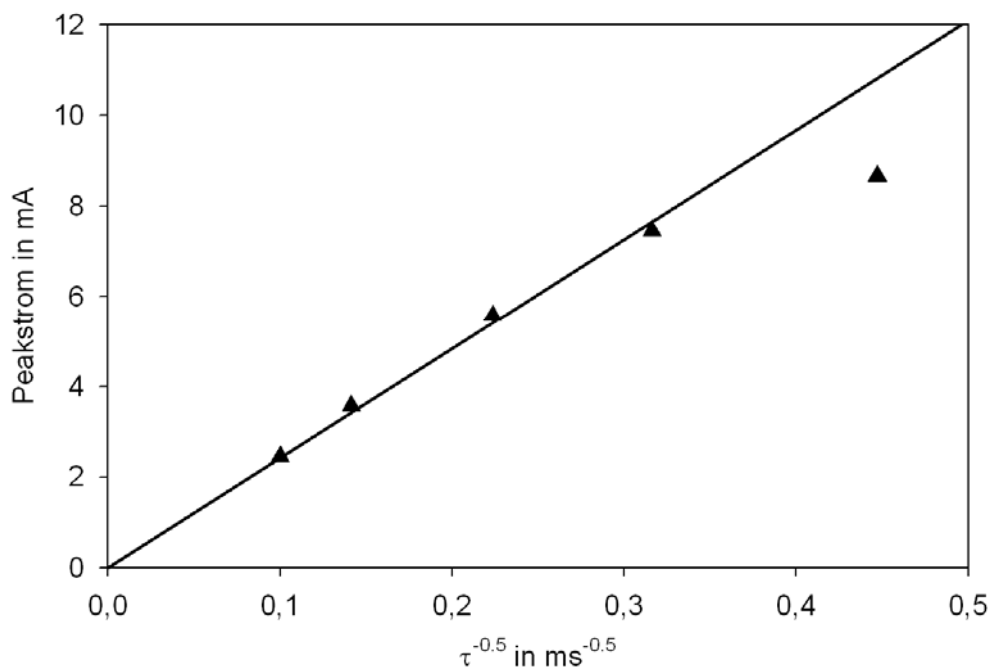


Abb. 15: Lineare Abhängigkeit der Peakströme von $\tau^{-0.5}$ bzw. Abweichung von dieser Linearität für $\tau = 5$ ms.

26 Na_2O · 20 Al_2O_3 · 54 SiO_2 dotiert mit 1 mol% CuO ; $T = 950$ °C.

4.2.2 Einfluss der Temperatur auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Die jeweils größten Kupfer-Diffusionskoeffizienten sind für die jeweils höchsten untersuchten Temperaturen gefunden worden.

Die Temperaturabhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten kann für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen im untersuchten Temperaturbereich mit einem Arrhenius-Ansatz (14) mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden.

Anhand der linearen Abhängigkeit der logarithmierten Kupfer-Diffusionskoeffizienten von der reziproken Temperatur wurden die Aktivierungsenergien der Diffusion E_D und die prä-exponentiellen Faktoren D_0 , die in Tabelle 4 für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen zusammengefasst sind, bestimmt.

4.2.3 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Es wurde der Einfluss der Na_2O -Konzentration der Natron-, Natron-Kalk- und Alumosilicatschmelzen sowie der Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration und somit die Struktur des Alumosilicatnetzwerkes auf die Kupfer-Diffusion untersucht.

4.2.3.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Abbildung 16 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen den logarithmierten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%) und der reziproken Temperatur.

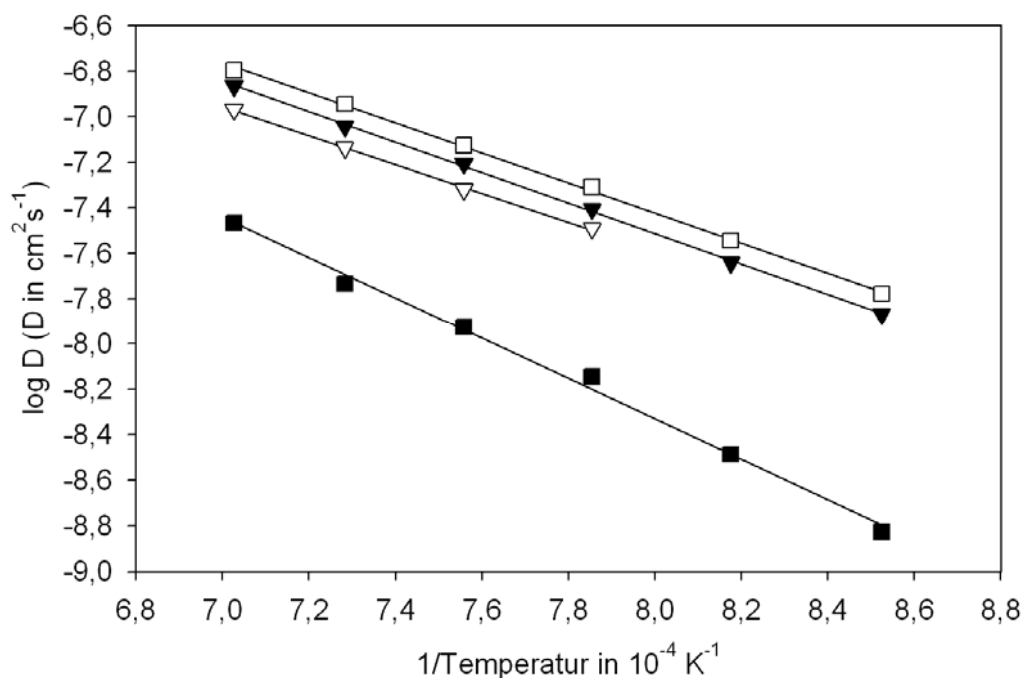


Abb. 16: $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung (in mol%) $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO .

▽: $x = 15$; □: $x = 20$; ▼: $x = 26$ und ■: $x = 33$. Fehler $D = \pm 10 \%$.

Mit Ausnahme der Kupfer-Diffusionskoeffizienten der Schmelze $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$, der bei 1000°C um $\sim 82\%$ kleiner ist als die der Schmelzen mit 15, 20 und 26 mol% Na_2O , liegen die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten dieses Schmelzsystems bei 1000°C im Bereich von $3.3 \cdot 10^{-8}$ bis $4.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und damit nah beieinander.

Gleiches gilt für die Kupfer-Diffusionskoeffizienten der $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Schmelzen ($x = 0, 5, 10$ und $15 \text{ mol}\%$). Bei 1000°C liegen sie im Bereich zwischen $3.8 \cdot 10^{-8}$ und $4.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 17).

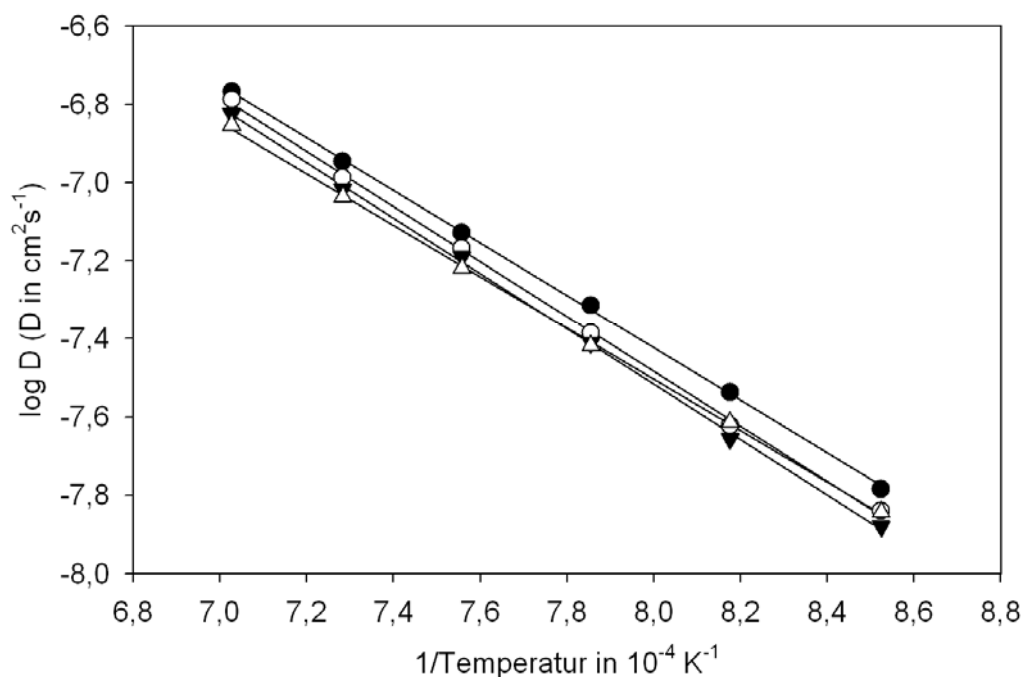


Abb. 17: $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung (in mol%) $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO .

▼: $x = 0$; ○: $x = 5$; △: $x = 10$ und ●: $x = 15$. Fehler $D = \pm 10\%$

Die für dieses Schmelzsystem berechneten Aktivierungsenergien der Diffusion E_D nehmen mit abnehmender CaO -Konzentration der Schmelzen im Bereich von $129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $x = 15 \text{ mol}\%$ bis $135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $x = 5 \text{ mol}\%$ zu. Die E_D -Werte liegen wie die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Schmelzen sehr dicht zusammen. Dies gilt auch für die untersuchten binären Natronsilicatschmelzen ($126\text{--}128 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) – mit Ausnahme der $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$ -Schmelze, deren

Aktivierungsenergie mit $170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ den größten Wert der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicate aufweist (siehe Tabelle 4).

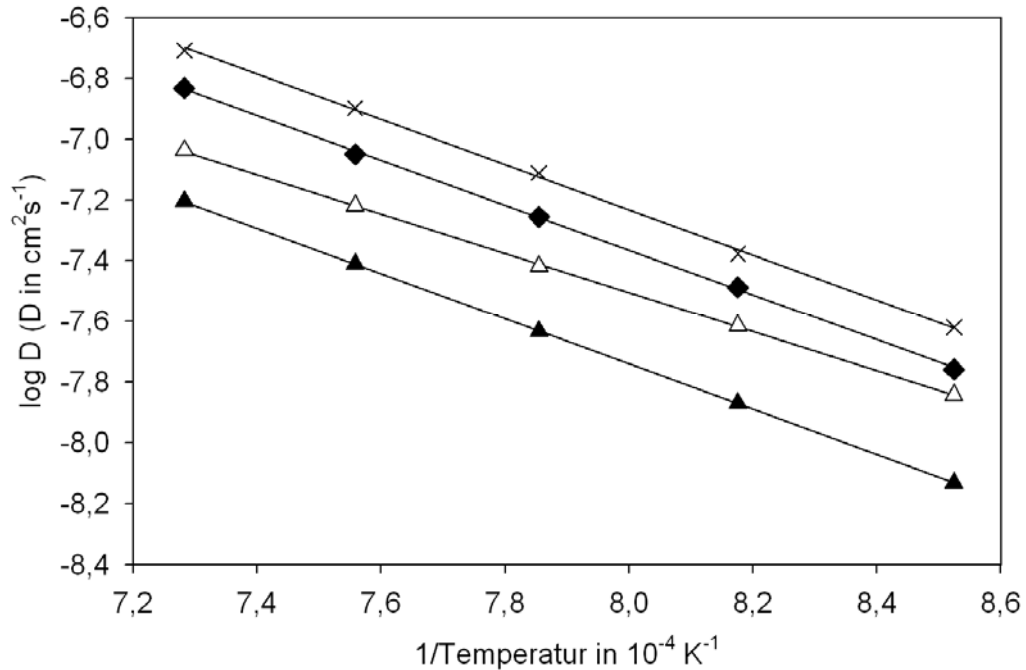


Abb. 18: $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung (in mol%) $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO.

X: $x = 10$; Δ : $x = 16$; \blacklozenge : $x = 20$ und \blacktriangle : $x = 26$. Fehler $D = \pm 10 \%$

Die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten des $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzsystems erstrecken sich über einen größeren Bereich: Bei 1000°C liegen sie zwischen $1,47 \cdot 10^{-7}$ und $9,21 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 18). Die zugehörigen Aktivierungsenergien der Diffusion E_D hingegen verteilen sich über einen kleinen Bereich ($130\text{-}146 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

4.3.2.2 Alumosilicate

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Kupfer-Diffusionskoeffizienten von der Na_2O -Konzentration der Schmelzen sind die Alumosilicate $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 15$ und 20 mol\%) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 15, 20$ und 25 mol\%) im Temperaturbereich von $900\text{--}1150^\circ\text{C}$ untersucht worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 zusammengefasst.

Aus messtechnischen Gründen konnten die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ - und $15 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{ SiO}_2$ -Schmelzen jeweils nur im Temperaturbereich von $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ bestimmt werden.

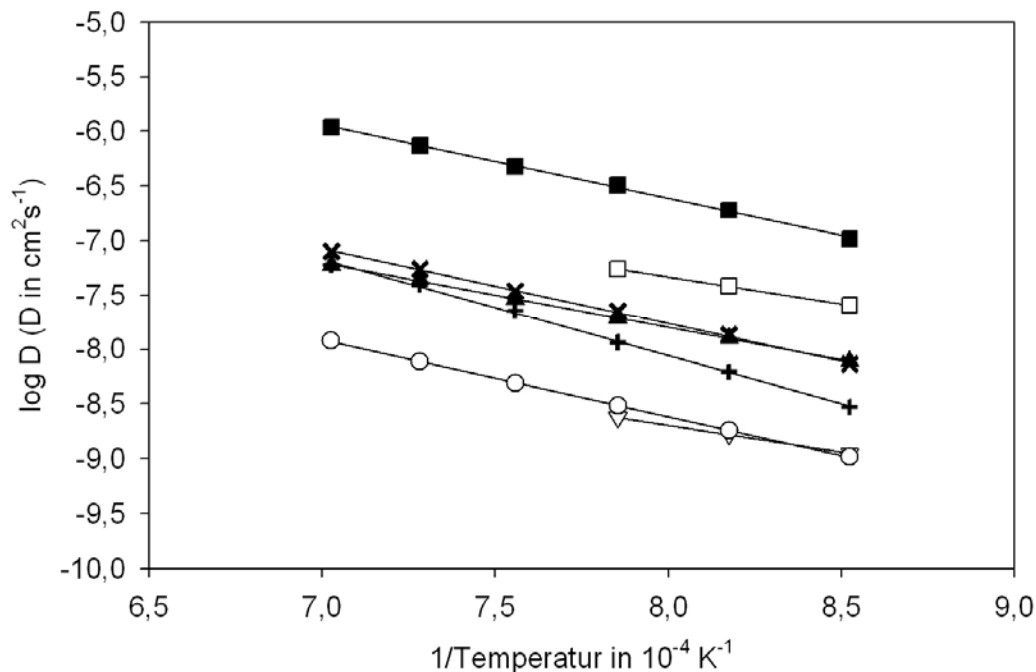


Abb. 19: Abhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Na_2O -Konzentration der Schmelzen:

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$: \square : $x = 10$; ∇ : $x = 15$ und \circ : $x = 20$ sowie
 $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$: X : $x = 10$; \blacktriangle : $x = 15$; \blacksquare : $x = 20$
 und $+$: $x = 25$. Fehler $D = \pm 10 \%$

Im untersuchten Temperaturbereich ist für alle Schmelzzusammensetzungen eine lineare Abhängigkeit der logarithmierten Kupfer-Diffusionskoeffizienten von der reziproken Temperatur gefunden worden.

Bei 1000 °C liegen die ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten zwischen $3.25 \cdot 10^{-7}$ und $2.39 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und unterscheiden sich damit um rund zwei Größenordnungen (siehe Abbildung 19). Die zugehörigen Aktivierungsenergien der Diffusion E_D besitzen Werte zwischen 86 und 167 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die niedrigste Aktivierungsenergie weist dabei die peralumische 10 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ -Schmelze und den höchsten fast doppelt so großen E_D -Wert die untersuchte Schmelze mit dem größten Gehalt an Netzwerkwandlern – 25 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2$ – auf (Tabelle 4).

Der Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration auf die Kupfer-Diffusion ist anhand der Schmelzsysteme $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15$ und 20 mol\%) und $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 15$ und 20 mol\%) verfolgt worden.

Die Temperaturabhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten dieser Systeme lässt sich ebenfalls mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben.

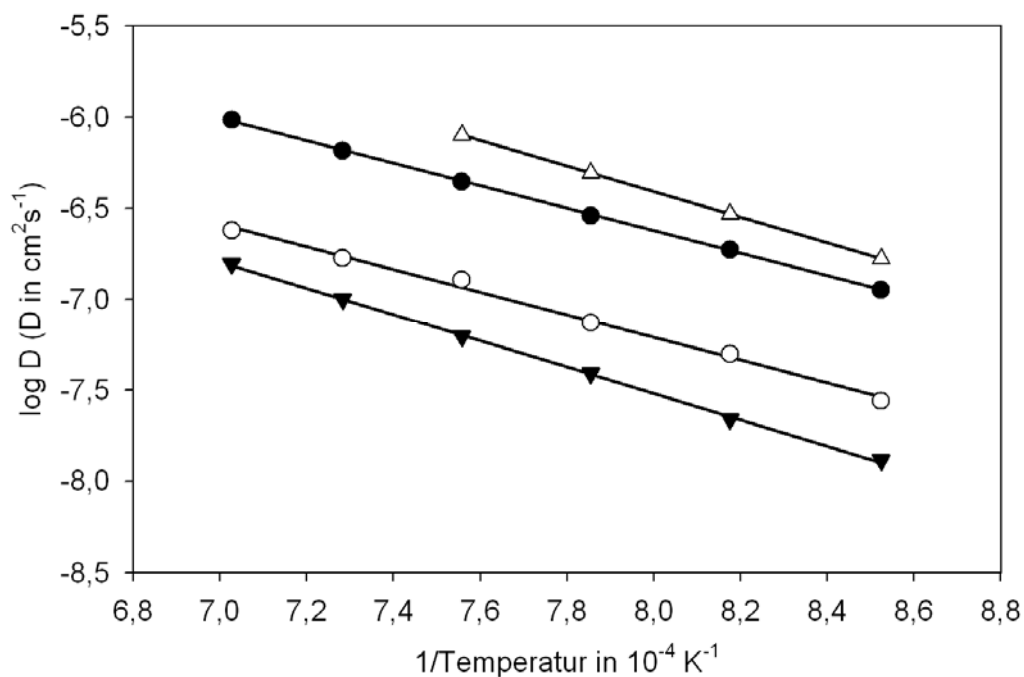


Abb. 20: Abhängigkeit der Kupfer-Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Al_2O_3 -Konzentration des Schmelzsystems:

$26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$. ●: $x = 5$; ○: $x = 10$; ▼: $x = 15$ und Δ: $x = 20$. Fehler $D = \pm 10 \%$

Die bei 1000°C ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der in Abbildung 20 dargestellten Schmelzzusammensetzungen liegen zwischen $2,89 \cdot 10^{-7}$ und $3,89 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sie nehmen mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration der Schmelzen ($x = 5-15 \text{ mol\%}$) und damit mit zunehmender Anzahl an $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Netzwerk bzw. abnehmender Zahl an Netzwerkwandlern, d. h. in diesem Fall Na^+ -Ionen, die nicht zur Ladungskompensation der formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern dienen, ab. Bei Zunahme der Al_2O_3 -Konzentration von 5 auf 10 mol% nehmen die Diffusionskoeffizienten um rund eine $\frac{1}{2}$ Größenordnung

ab. Die Kupfer-Diffusionskoeffizienten der Schmelze mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt ($x = 20 \text{ mol\%}$) sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich am größten. Die ermittelten Aktivierungsenergien der Diffusion liegen im Bereich von 118 bis $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Tabelle 4).

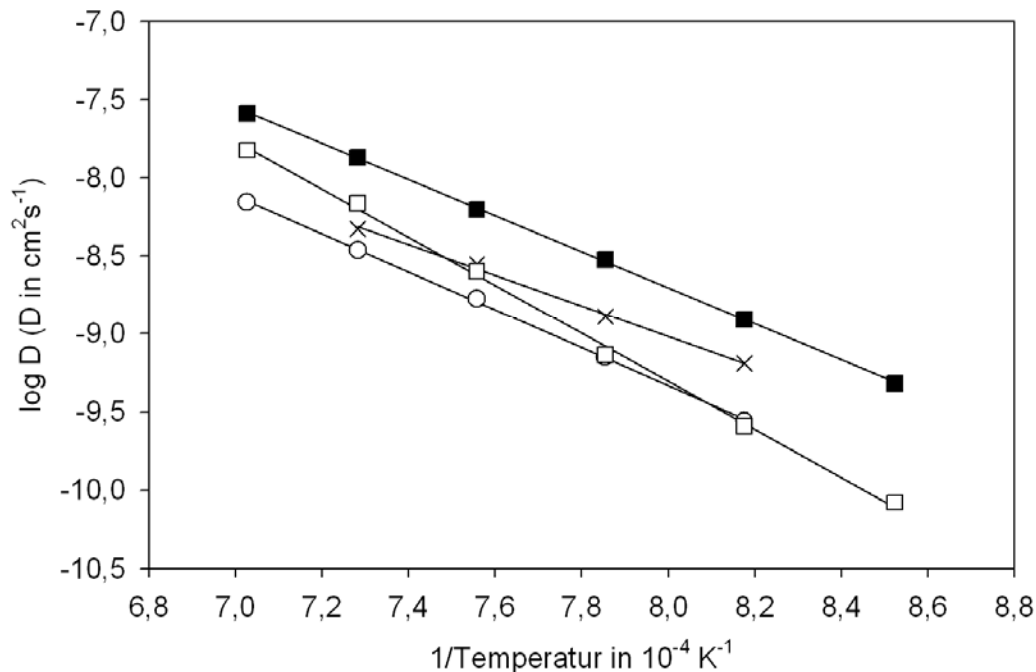


Abb. 21: Kupfer-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Al_2O_3 -Konzentration und der Temperatur im Schmelzsystem:
 $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$. ■: $x = 10$; ○: $x = 12.5$; X: $x = 15$
 und □: $x = 20$. Fehler $D = \pm 10 \%$

Verglichen mit den Kupfer-Diffusionskoeffizienten des Schmelzsystems $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ sind die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten des Systems $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ (siehe Abbildung 21) bei gleicher Al_2O_3 -Konzentration der Schmelzen um über eine für $x = 10$ und 15 mol\% bzw. 2.5 Größenordnungen für $x = 20 \text{ mol\%}$ kleiner. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten nehmen bei 1000°C mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Schmelzen ($x = 10\text{-}20 \text{ mol\%}$) ab – mit Ausnahme der Schmelze mit $12.5 \text{ mol\% Al}_2\text{O}_3$ – und liegen zwischen $5.27 \cdot 10^{-9}$ und $9.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Verlauf tritt allerdings erst bei Temperaturen $\leq 1050^\circ\text{C}$ auf.

Die Kupfer-Diffusionskoeffizienten der $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 12.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 67.5 \text{ SiO}_2$ -Schmelze sind bei Temperaturen $\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ jeweils am kleinsten ($D = 7.88 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Aktivierungsenergien der Diffusion liegen im Bereich von 189 bis $294 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und sind damit größer als die des Systems $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$. Im Fall der Schmelzen mit 20 mol% Al_2O_3 unterscheiden sich die E_D -Werte um den Faktor 2.4.

Tab. 4: Aktivierungsenergien E_D der Diffusion und prä-exponentielle Faktoren D_0 .

[Na ₂ O] in mol%	[CaO] in mol%	[Al ₂ O ₃] in mol%	[SiO ₂] in mol%	D_0 in cm ² · s ⁻¹	E_D in kJ · mol ⁻¹
15			85	0.0055	128
20			80	0.007	126
26			74	0.007	128
33			67	0.0605	170
10	10		80	0.061	144
16	10		74	0.008	130
20	10		70	0.046	144
26	10		64	0.023	146
11	15		74	0.0091	129
21	5		74	0.0141	135
26		5	69	0.022	118
26		10	64	0.006	119
26		15	59	0.017	138
26		20	54	0.16	134
10		20	70	$0.2 \cdot 10^{-4}$	86
15		20	65	$0.9 \cdot 10^{-5}$	87
20		20	60	$0.1 \cdot 10^{-3}$	134
5	15	10	70	3.502	221
5	15	12.5	67.5	2.49	233
5	15	15	65	0.078	189
5	15	20	60	1001	294
10	10	10	70	0.004	128
15	10	10	65	0.017	138
20	10	10	60	0.069	130
25	10	10	55	0.085	167

Die bei 1000 °C experimentell ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten sind für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5: $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten bei 1000 °C der untersuchten Schmelzen.

[Na ₂ O] in mol%	[CaO] in mol%	[Al ₂ O ₃] in mol%	[SiO ₂] in mol%	D ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) 1000 °C in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
				Fehler D = $\pm 10 \%$
15			85	$3.28 \cdot 10^{-8}$
20			80	$4.93 \cdot 10^{-8}$
26			74	$3.95 \cdot 10^{-8}$
33			67	$7.18 \cdot 10^{-9}$
10	10		80	$7.81 \cdot 10^{-8}$
16	10		74	$3.83 \cdot 10^{-8}$
20	10		70	$3.39 \cdot 10^{-8}$
26	10		64	$2.33 \cdot 10^{-8}$
11	15		74	$4.87 \cdot 10^{-8}$
21	5		74	$4.13 \cdot 10^{-8}$
26		5	69	$3.03 \cdot 10^{-7}$
26		10	64	$7.44 \cdot 10^{-8}$
26		15	59	$3.86 \cdot 10^{-8}$
26		20	54	$4.93 \cdot 10^{-7}$
10		20	70	$7.11 \cdot 10^{-8}$
15		20	65	$2.39 \cdot 10^{-9}$
20		20	60	$3.08 \cdot 10^{-9}$
5	15	10	70	$5.27 \cdot 10^{-9}$
5	15	12.5	67.5	$7.88 \cdot 10^{-10}$
5	15	15	65	$1.98 \cdot 10^{-9}$
5	15	20	60	$9.30 \cdot 10^{-10}$
10	10	10	70	$2.28 \cdot 10^{-8}$
15	10	10	65	$2.02 \cdot 10^{-8}$
20	10	10	60	$3.25 \cdot 10^{-7}$
25	10	10	55	$1.20 \cdot 10^{-8}$

4.3 Einbau der Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk

Mit Hilfe der UV/vis/NIR- und ESR-Spektroskopie können die in den untersuchten Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatgläsern vorhandenen Cu^{2+} -Ionen detektiert werden. Die erhaltenen Spektren liefern Aussagen über die Symmetrie bzw. Koordinationsumgebung der Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk.

4.3.1 UV/vis/NIR-Spektroskopie

Die Farbigkeit der untersuchten kupferhaltigen Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatgläser wird von den im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht vorliegenden Cu^{2+} -Ionen – einem $4s^0 3d^9$ Elektronensystem – verursacht. Die Cu^{2+} -Absorptionsbande des $d \rightarrow d$ -Übergangs, der für die Färbung der Gläser verantwortlich ist, liegt im NIR-Bereich. Die im UV-Bereich liegende Cu^{2+} -Absorptionsbande des CT-Übergangs überlappt mit der CT-Bande des ebenfalls im Gleichgewicht vorliegenden Cu^+ -Ions. Eine separate Analyse dieser Banden ist sehr schwierig und wurde deshalb nicht vorgenommen.

Die Farbe der Gläser ist von deren Zusammensetzung und damit von der spezifischen lokalen Koordinationsumgebung der Cu^{2+} -Ionen sowie vom Cu^{2+} -Gehalt abhängig.

Die untersuchten Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicatgläser waren hell- bis himmelblau, die Alumosilicatgläser blau bis blaugrün gefärbt.

Die Verschiebung des Maximums der Cu^{2+} -Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der untersuchten Gläser wurde in Hinblick auf die Veränderung der lokalen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen, die von zwei Nichtbrücken- und vier Brückensauerstoffen unter dem Einfluss des Jahn-Teller-Effekts verzerrt oktaedrisch koordiniert sind, analysiert.

4.3.1.1 Alkali-, Alkali-Erdkalisilicatgläser

Um den Einfluss der Na_2O -Konzentration der Natron- und Natron-Kalksilicatgläser auf die Lage der Cu^{2+} -Absorptionsbande erfassen zu können, sind optische Absorptionsspektren der Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%), $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 12.5, 16, 20$ und 26 mol\%) und $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10$ und 15 mol\%) aufgenommen und nach der unter Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Prozedur ausgewertet worden. Zur Vereinfachung wurde jeweils eine symmetrische Bande mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 12500 cm^{-1} (800 nm) – verursacht durch den $^2\text{E}_g \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ -Übergang – in Form einer Gauss-Kurve angenommen.

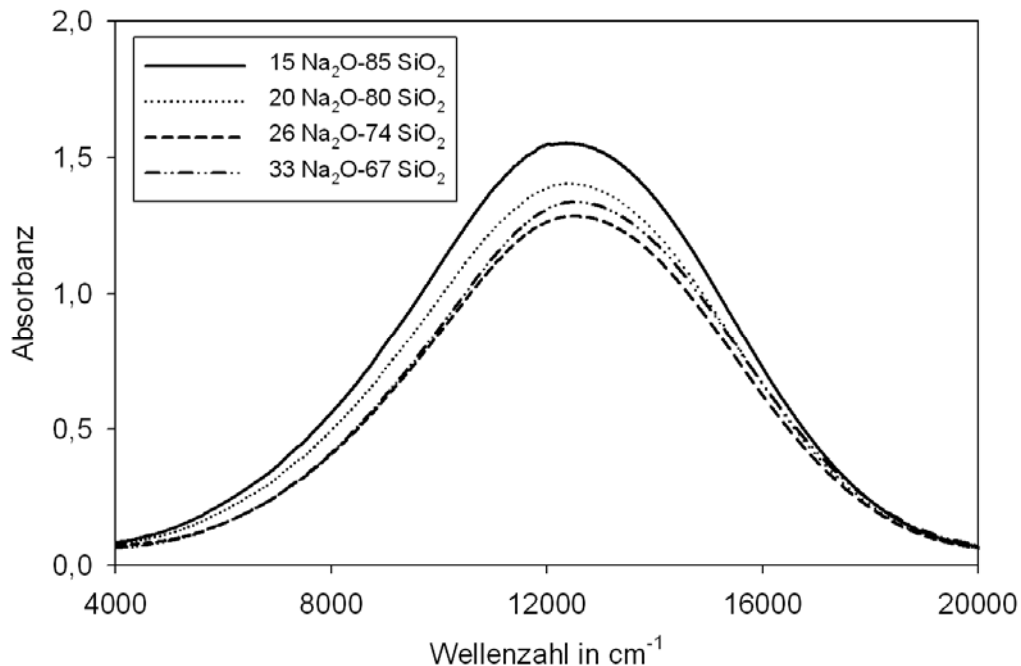


Abb. 22: Optische Absorptionsspektren der Gläser der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%).

In Abbildung 22 sind die energielinearen Absorptionsspektren der Gläser der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%) dargestellt. Es ist ein deutlicher Einfluss des Na_2O -Gehalts der Gläser auf die Lage des Absorptionsmaximums zu erkennen: Mit zunehmender Na_2O -Konzentration verschiebt sich das Maximum, das zwischen 12390 und 12610 cm^{-1} liegt (Tabelle 6),

zu größeren Wellenzahlen. Somit verändert sich die lokale Umgebung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders mit zunehmender Na_2O -Konzentration.

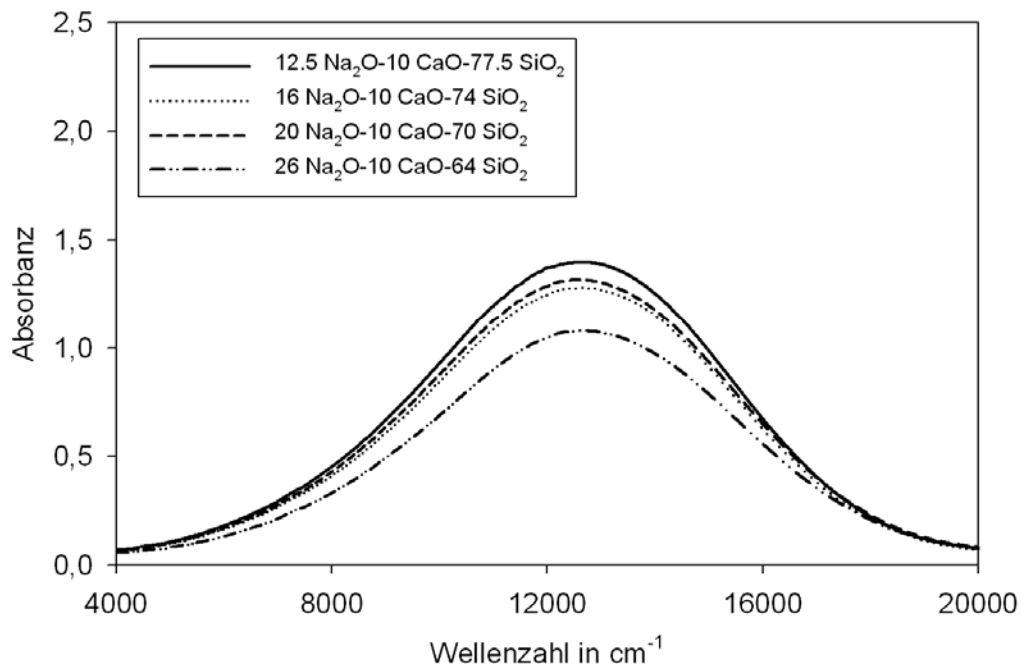


Abb. 23: Optische Absorptionsspektren der Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 12.5, 16, 20$ und 26 mol\%).

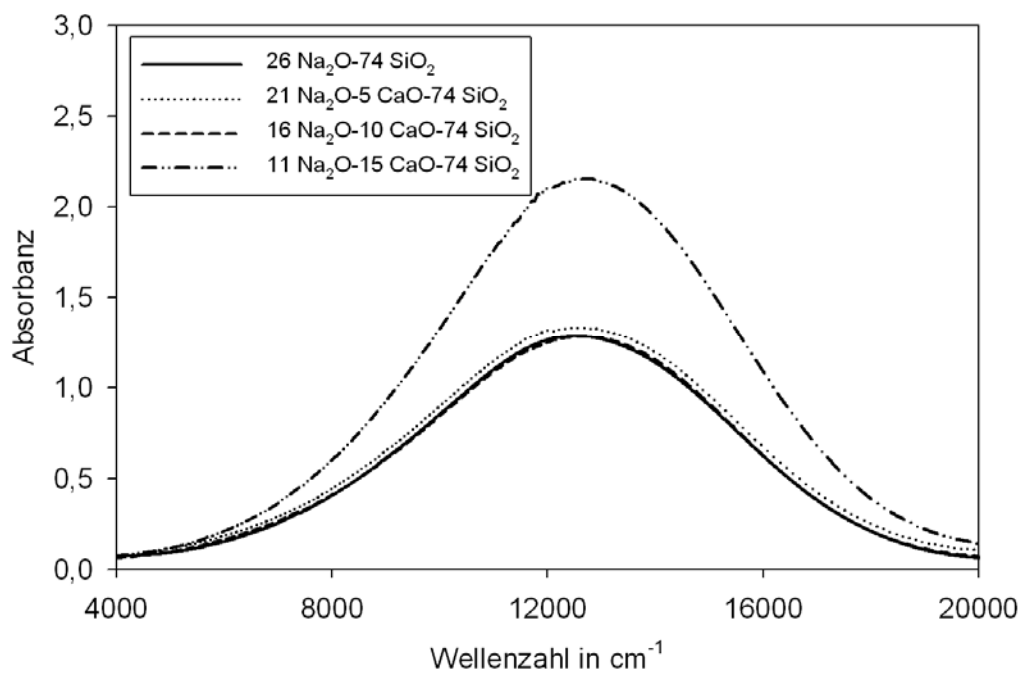


Abb. 24: Optische Absorptionsspektren der $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Gläser ($x = 0, 5, 10$ und 15 mol\%).

Der Einfluss der Na_2O -Konzentration der untersuchten Natron-Kalksilicatgläser auf die Lage des Absorptionsmaximums des $^2\text{E}_g \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs ist verglichen mit den untersuchten binären Natronsilicatgläsern schwächer ausgeprägt (siehe Abbildungen 23 und 24).

Im Fall der in Abbildung 23 dargestellten $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ -Gläser liegt das Absorptionsmaximum zwischen 12560 und 12670 cm^{-1} , wobei für $x = 12.5\text{-}20 \text{ mol\%}$ eine konstante Bandenlage im Rahmen des Fehlers beobachtet wurde (Tabelle 6). Demnach besitzt in diesem Konzentrationsbereich der Na_2O -Gehalt dieser Gläser scheinbar keinen Einfluss auf die Cu^{2+} -Koordinationsumgebung. Die Erhöhung der Na_2O -Konzentration von 20 auf 26 mol\% bewirkt eine Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenzahlen ($\nu_{\text{max}} = 12670 \text{ cm}^{-1}$). Diese wird durch eine Veränderung der lokalen Umgebung der verzerrt oktaedrisch koordinierten Cu^{2+} -Ionen in diesem Konzentrationsbereich hervorgerufen.

Die Einführung bzw. Erhöhung des CaO -Gehalts auf 10 mol\% und die damit verbundene Erniedrigung der Na_2O -Konzentration der $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Gläser auf 16 mol\% hat ebenfalls keinen signifikanten Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums (Abbildung 24). Es bleibt innerhalb des Fehlers konstant ($\nu_{\text{max}} = 12560\text{-}12580 \text{ cm}^{-1}$). Erst die Erhöhung der CaO -Konzentration auf 15 mol\% führt zu einer Verschiebung der Bande zu größeren Wellenzahlen ($\nu_{\text{max}} = 12700 \text{ cm}^{-1}$). Folglich tritt in diesem Zusammensetzungsbereich der untersuchten $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Gläser eine Veränderung der lokalen Koordinationsumgebung der Cu^{2+} -Ionen auf.

4.3.1.2 Alumosilicate

Neben dem Einfluss der Na_2O -Konzentration wurde auch der Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration der Alumosilicatgläser auf die Koordinationsumgebung der Cu^{2+} -Ionen untersucht. Dazu sind die optischen Cu^{2+} -Absorptionsspektren der folgenden Glaszusammensetzungen aufgenommen worden:

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ mit $x = 10, 15, 20$ und 25 mol\% ;
 $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ mit $x = 10, 15, 20$ und 25 mol\% ;

26 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{SiO}_2$ mit $x = 5, 10$ und 15 mol\% und $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ mit $x = 10, 12.5, 15$ und 20 mol\% .

Zur Auswertung der Bandenlage bzw. zur Vereinfachung der Ermittlung der Lage des Absorptionsmaximums des $d \rightarrow d$ -Übergangs wurde eine symmetrische Bande in Form einer Gauss-Kurve für den ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergang angenommen. Die Bestimmung der jeweiligen Wellenzahlen ist, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, erfolgt.

Der Einfluss der Na_2O -Konzentration der Alumosilicatgläser der Zusammensetzung $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ auf die Bandenlage des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs ist in Abbildung 25 dargestellt.

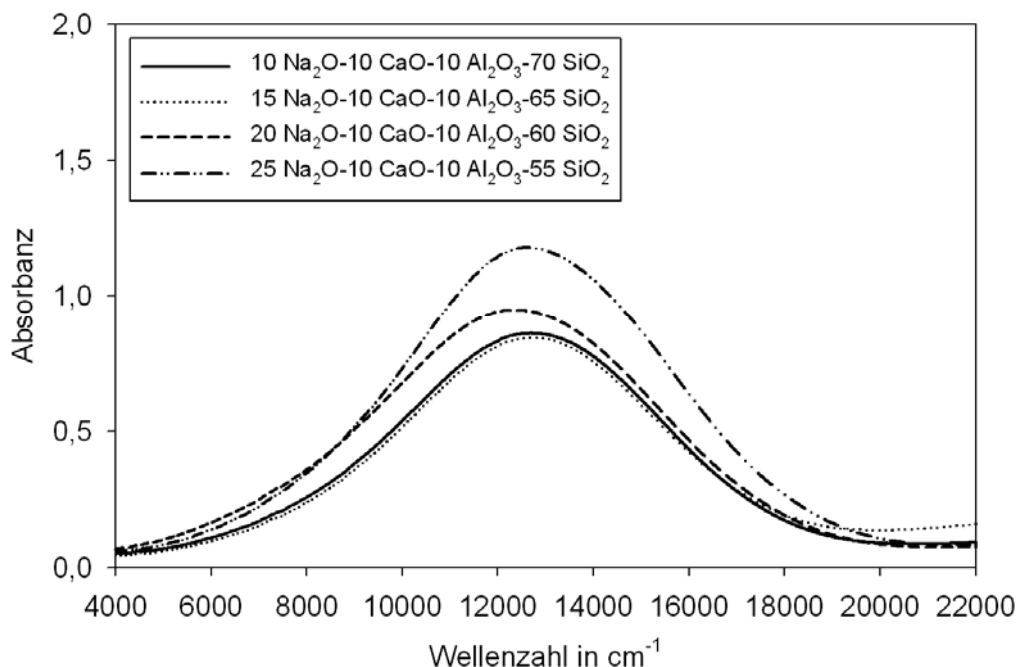


Abb. 25: Optische Absorptionsspektren der $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ Gläser mit $x = 10, 15, 20$ und 25 mol\% .

Das Absorptionsmaximum der Bande verschiebt sich mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Gläser (10 - 20 mol\%) zunächst zu kleineren Wellenzahlen ($\nu_{\text{max}} = 12390$ - 12690 cm^{-1}). Die weitere Erhöhung der Na_2O -Konzentration auf 25 mol\% bewirkt eine Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenzahlen – $\nu_{\text{max}} = 12750 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 6). Damit tritt bei einem

$[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{CaO}])$ -Verhältnis von 0.29 eine Veränderung der lokalen Cu^{2+} -Koordinationsumgebung auf.

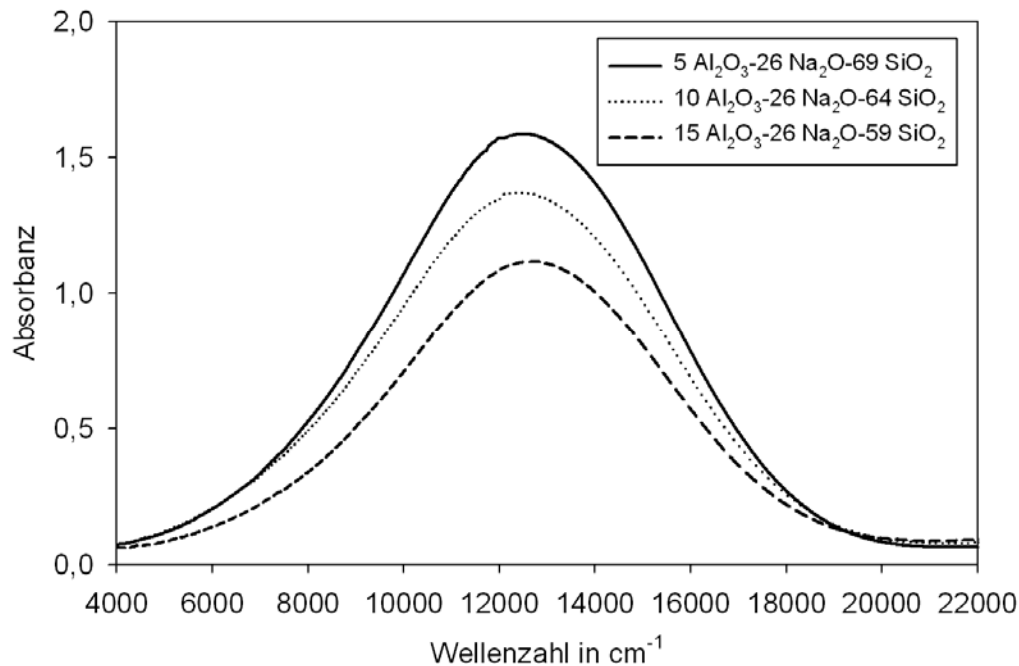


Abb. 26: Optische Absorptionsspektren der Alumosilicatgläser mit der Zusammensetzung $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$.

Abbildung 26 zeigt die energielinearen optischen Absorptionsspektren Gläser der Zusammensetzung $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$. Es ist jeweils eine Bande, die durch den ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergang hervorgerufen wird, zu sehen. Das Maximum dieser Bande verschiebt sich mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser im Bereich von 5 auf 10 mol% zu kleineren Wellenzahlen ($\nu_{\text{max}} = 12480\text{-}12530 \text{ cm}^{-1}$). Die weitere Zunahme der Al_2O_3 -Konzentration auf 15 mol% ist mit einer Verschiebung der Bande in die entgegengesetzte Richtung, d. h. in den Bereich größerer Wellenzahlen verbunden ($\nu_{\text{max}} = 12660 \text{ cm}^{-1}$). Dementsprechend verändert sich in diesem Konzentrationsbereich ($[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.6$) die lokale Umgebung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders.

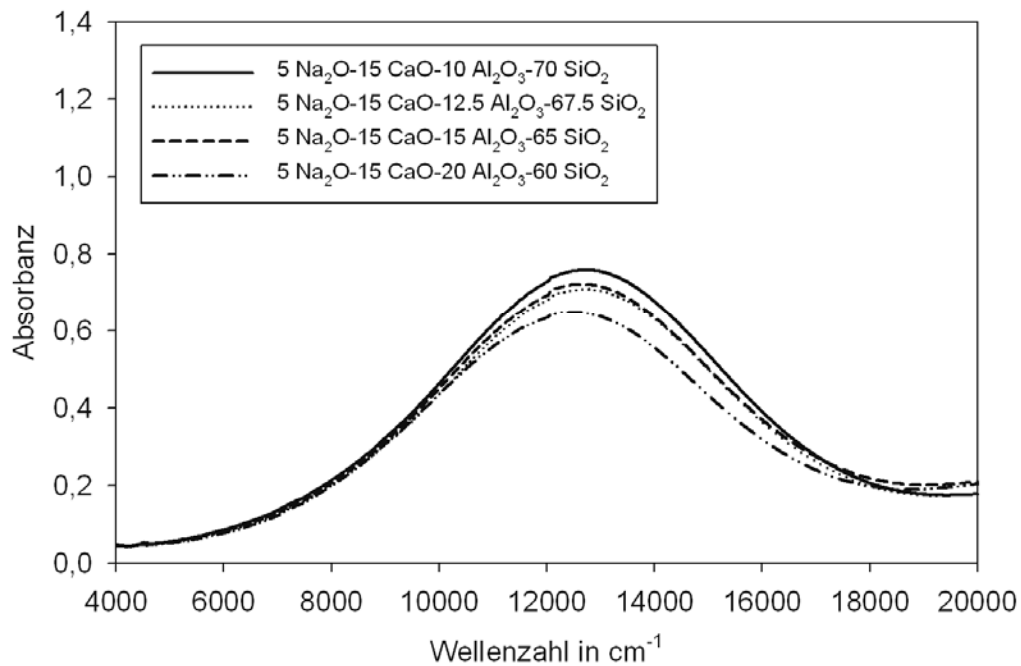


Abb. 27: Optische Absorptionsspektren der Aluminosilicate der Zusammensetzung $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12,5, 15$ und 20 mol\%)

Im Fall der untersuchten $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Gläser (siehe Abbildung 27) ist ein ausgeprägter Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration auf die Lage des Absorptionsmaximum vorhanden. Mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt verschiebt sich das Absorptionsmaximum in den Bereich kleinerer Wellenzahlen – $\nu_{\text{max}} = 12310\text{-}12590 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 6). Demnach verändert sich die lokale Umgebung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Gläser.

In Tabelle 6 sind die ermittelten Maxima der Cu^{2+} -Absorptionsbande des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs (ν_{max}) für alle untersuchten Glaszusammensetzungen zusammengefasst.

Tab. 6: ν_{max} -Werte der Cu^{2+} -Absorptionsbande des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs.

[Na ₂ O] in mol%	[CaO] in mol%	[Al ₂ O ₃] in mol%	[SiO ₂] in mol%	ν_{max} in cm ⁻¹
15			85	12390
20			80	12425
26			74	12560
33			67	12610
12.5	10		77.5	12560
16	10		74	12580
20	10		70	12590
26	10		64	12670
11	15		74	12700
21	5		74	12580
10		20	70	12310
15		20	65	12280
20		20	60	12240
25		20	55	12470
10	10	10	70	12690
15	10	10	65	12660
20	10	10	60	12390
25	10	10	55	12750
26		5	69	12530
26		10	64	12480
26		15	59	12660
5	15	10	70	12590
5	15	12.5	67.5	12560
5	15	15	65	12500
5	15	20	60	12310

4.3.2 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektroskopie, die auf der Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit einem äußeren homogenen Magnetfeld beruht, ermöglicht Aussagen über die Nahordnungsstruktur bzw. die Symmetrie der lokalen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen (Elektronenkonfiguration: $[\text{Ar}] 4s^0 3d^9$ – ein ungepaartes Elektron).

Für alle untersuchten Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatgläser lieferten die aufgenommenen ESR-Spektren, aufgrund der Anisotropie der g-Werte ($g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$) Hinweise auf eine axiale Symmetrie der lokalen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen.

Die durch den Jahn-Teller-Effekt bedingte verzerrte Oktaedersymmetrie des Cu^{2+} -Ions ist sowohl in wässriger Lösung [24] als auch im Glasnetzwerk [25-28] bekannt. Somit können anhand der aus den Spektren ermittelten g-Werte Aussagen über die Stärke der axialen Verzerrung entlang der z-Achse des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der untersuchten Gläser getroffen werden.

Die Auswertung der jeweiligen ESR-Spektren lieferte für alle untersuchten Gläser $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von 2.0640 bis 2.0710 und für g_{parallel} Werte im Bereich von 2.266-2.305. Demnach gilt die Beziehung $g_{\text{parallel}} > g_{\text{senkrecht}}$, die entsprechend der Kristallfeld-Theorie einem in z-Richtung gestreckten Oktaeder entspricht, für alle untersuchten Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicate.

In allen aufgenommenen ESR-Spektren ist keine Superhyperfeinstruktur erkennbar, d. h. es sind keine Wechselwirkungen mit weiter entfernten Cu-Kernen detektiert. Dadurch sind keine Aussagen über die weitere Liganden-Umgebung der Cu^{2+} -Ionen möglich.

Die Spektren der untersuchten Gläser wurden entsprechend der unter Abschnitt 3.5.1 angegebenen Parameter und Bedingungen aufgenommen und ausgewertet. Die Auswertung erfolgte vor allem bezüglich des Einflusses der Na_2O - und Al_2O_3 -Konzentration der untersuchten Glasserien auf die Größe der g-Werte.

4.3.2.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Um den Einfluss der Na_2O -Konzentration der Gläser und damit den Einfluss der optische Basizität in Hinblick auf die Stärke der axialen Verzerrung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders bestimmen zu können, sind Natron- und Natron-Kalksilicate der Zusammensetzung: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%), $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 16, 20$ und 26 mol\%) und $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 5, 10$ und 15 mol\%) untersucht worden.

Abbildung 28 zeigt beispielhaft für alle jeweils gemessenen ESR-Spektren der untersuchten Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicatgläser das ESR-Spektrum für das Glas $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol\% CuO .

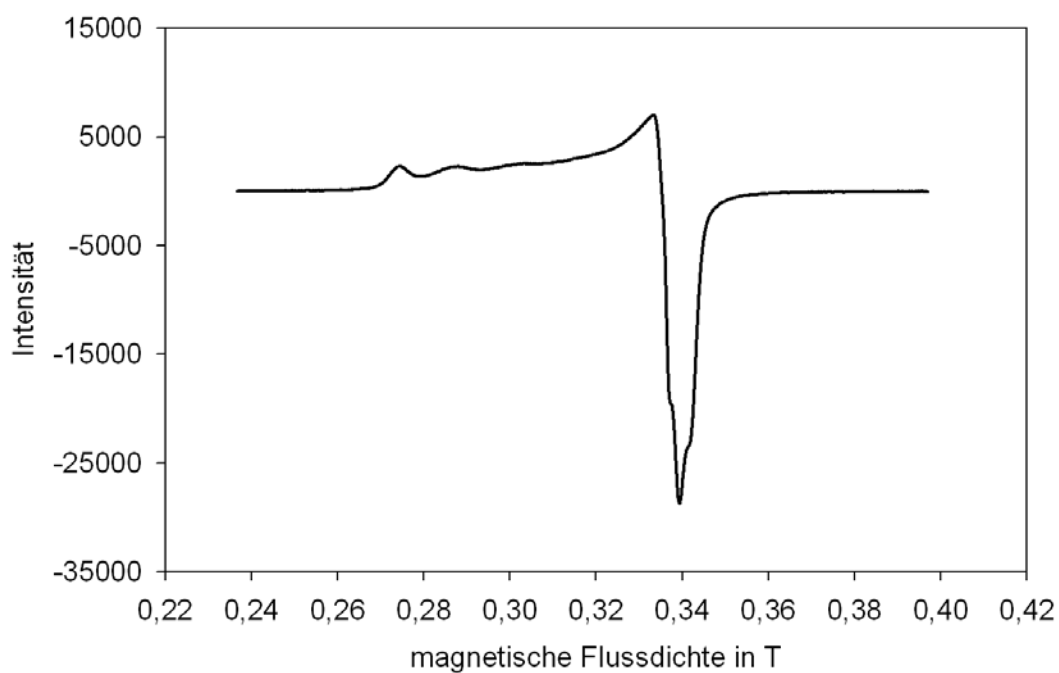


Abb. 28: ESR-Spektrum für das $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Glas dotiert mit 1 mol\% CuO .

Die Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von der Na_2O -Konzentration für das System $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ist in Abbildung 29 veranschaulicht. Die ermittelten g_{\perp} -Werte liegen zwischen 2.0687 und 2.0708.

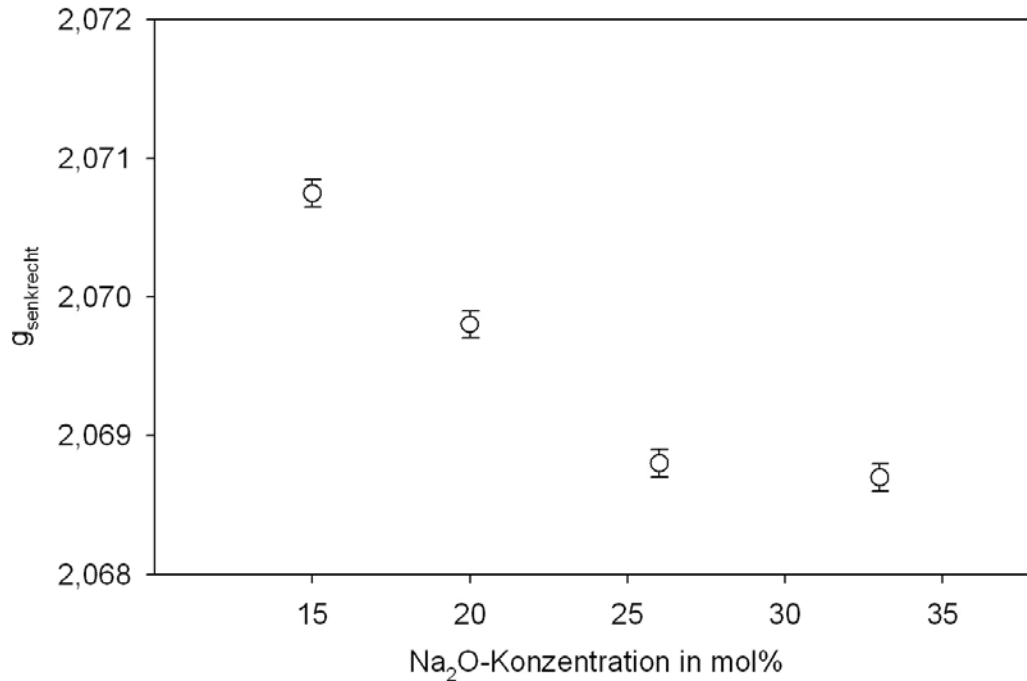


Abb. 29: Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von der Na_2O -Konzentration des Systems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$. Fehler $g_{\text{senkrecht}} = \pm 0.0001$

Mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Gläser von 15 auf 26 mol% nehmen die $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte ab. Im Na_2O -Konzentrationsbereich von 26-33 mol% sind die ermittelten g_{\perp} -Werte im Rahmen des Fehlers konstant. Damit besitzt für binäre Na_2O - SiO_2 -Gläser der Na_2O -Gehalt für $[\text{Na}_2\text{O}] \geq 26 \text{ mol\%}$ keinen Einfluss auf die Symmetrie des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Komplexes. Die tetragonale Verzerrung des Cu^{2+} -Oktaeders wird vom Na_2O -Gehalt der Gläser im Bereich von 15-26 mol% Na_2O beeinflusst.

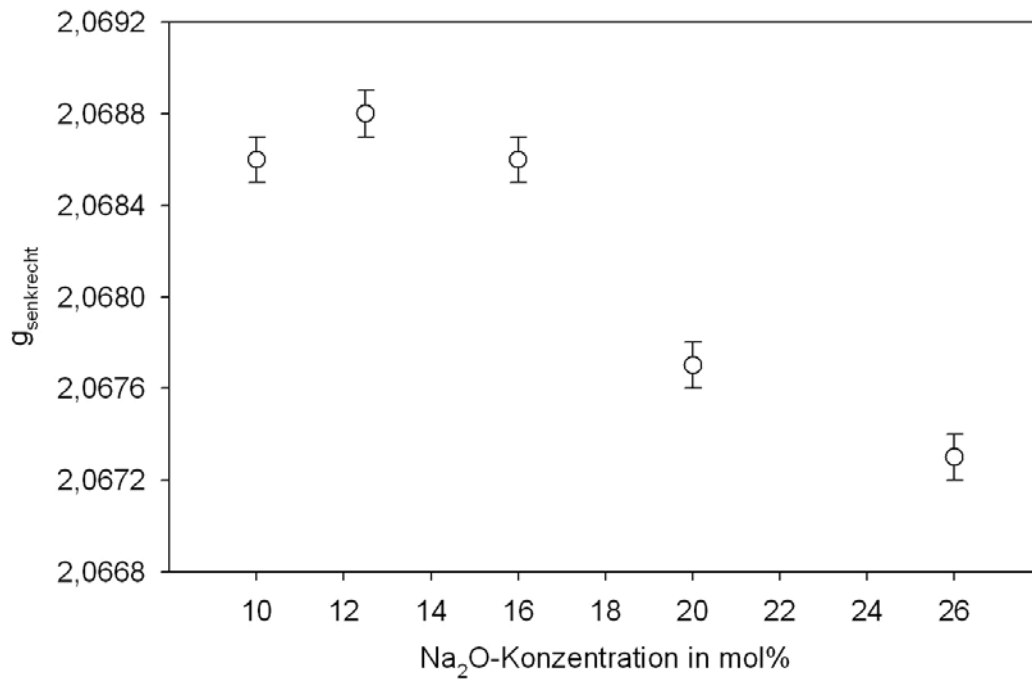


Abb. 30: Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von der Na₂O-Konzentration des Systems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$. Fehler $g_{\text{senkrecht}} = \pm 0.0001$

Die $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte des Systems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ liegen zwischen 2.0673 und 2.0688 und nehmen mit zunehmendem Na₂O-Gehalt ab (Abbildung 30).

Den Einfluss eines variablen [Na₂O]/[CaO]-Konzentrationsverhältnis auf die anhand der ESR-Spektren bestimmten g_{\perp} -Werte und somit auf die Symmetrie des Cu²⁺-Koordinationsoktaeders zeigt Abbildung 31.

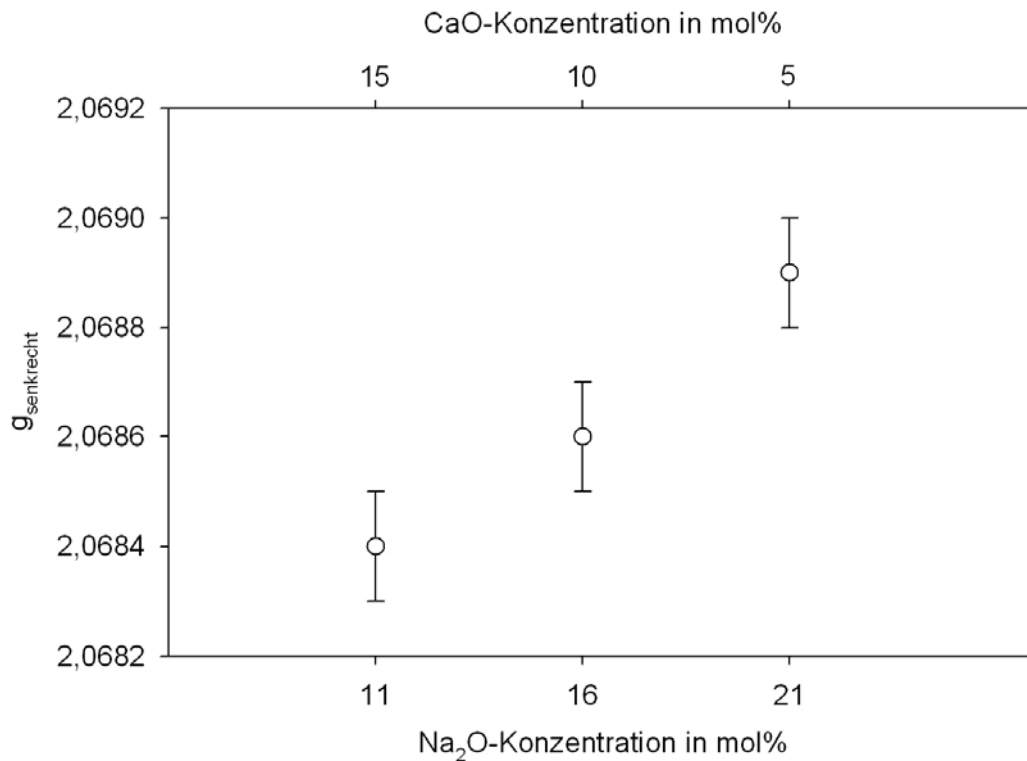


Abb. 31: Einfluss der Na₂O- bzw. CaO-Konzentration des Glassystems (26-x) Na₂O · x CaO · 74 SiO₂ auf die ermittelten $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte.

Fehler $g_{\text{senkrecht}} = \pm 0.0001$

Die g_{\perp} -Werte nehmen im Fall der untersuchten (26-x) Na₂O · x CaO · 74 SiO₂-Glasserie mit zunehmender Na₂O- bzw. abnehmender CaO-Konzentration zu. Demzufolge verändert sich die [Cu^{II}O₆]-Oktaedersymmetrie und damit die tetragonale Verzerrung des Oktaeders in Abhängigkeit vom molaren [Na₂O]/[CaO]-Konzentrationsverhältnis der Gläser. Die für $g_{\text{senkrecht}}$ ermittelten Werte liegen zwischen 2.0684 und 2.0689.

4.3.2.2 Alumosilicate

Um den Einfluss der Al₂O₃- und Na₂O-Konzentration der Alumosilicate auf die Größe der g -Werte und damit auf die tetragonale Verzerrung des Cu²⁺-Koordinationsoktaeders heraus arbeiten zu können, sind die ESR-Spektren der Glassysteme: 26 Na₂O · x Al₂O₃ · (74-x) SiO₂ (x = 5, 10 und 15 mol%), 5 Na₂O · 15 CaO · x Al₂O₃ · (80-x) SiO₂ (x = 10, 12.5, 15 und 20 mol%),

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ (10, 15, 20, 25 und 26 mol%) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 2.5, 5, 10, 15, 20$ und 25 mol%) aufgenommen und ausgewertet worden.

Das in Abbildung 32 gezeigte ESR-Spektrum des Glases mit der Zusammensetzung $25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO wurde stellvertretend für alle untersuchten Alumosilicatgläser ausgewählt.

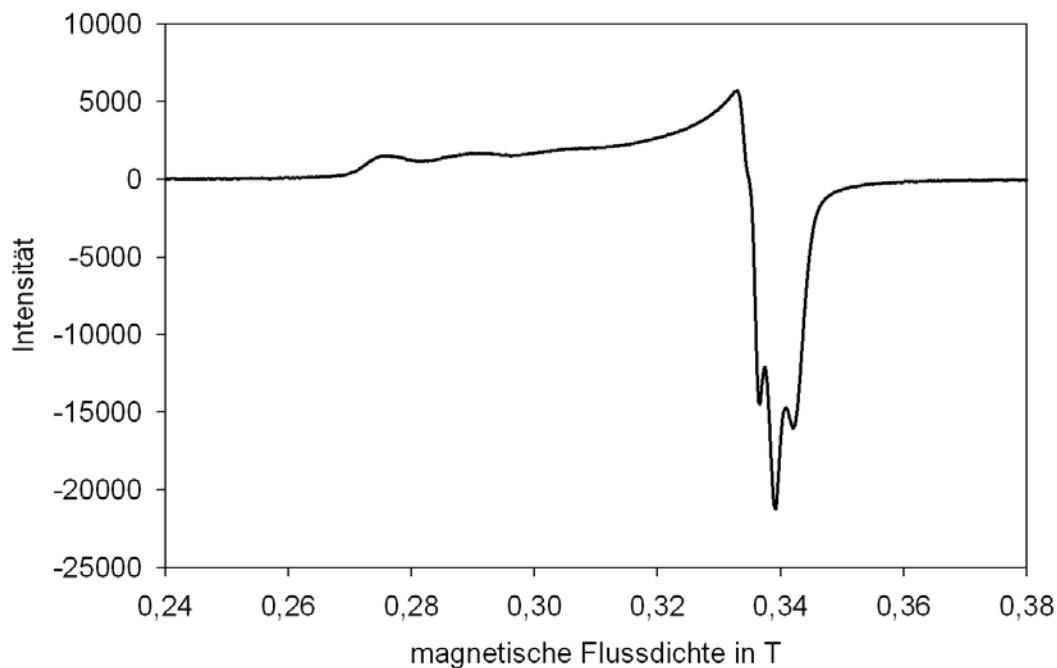


Abb. 32: ESR-Spektrum für das Glas $25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO.

Zur besseren Verdeutlichung des Einflusses der Zusammensetzung der untersuchten Alumosilicatgläser auf die Symmetrie des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders und damit auf die tetragonale Verzerrung der oktaedrischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordination, wurden die g_0 -Werte aus den anhand der ESR-Spektren ermittelten g_{parallel} - und $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte entsprechend Gleichung (29) berechnet und schließlich gegen die Na_2O - bzw. Al_2O_3 -Konzentration der Gläser aufgetragen.

$$g_0 = \frac{(g_{\text{parallel}} - 2 \cdot g_{\text{senkrecht}})}{3} \quad (29)$$

Die g_0 -Werte der Serie $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15$ und 20 mol\%), die im Bereich von $2.142 \leq g_0 \leq 2.145$ liegen, werden für $x = 10 \text{ mol\%}$ maximal. Für $x = 5, 15$ und 20 mol\% sind die g_0 -Werte im Rahmen des Fehlers konstant (Abbildung 33). Somit wird für diese Glaszusammensetzungen die Symmetrie des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders nicht von der Struktur des Silicatnetzwerks beeinflusst.

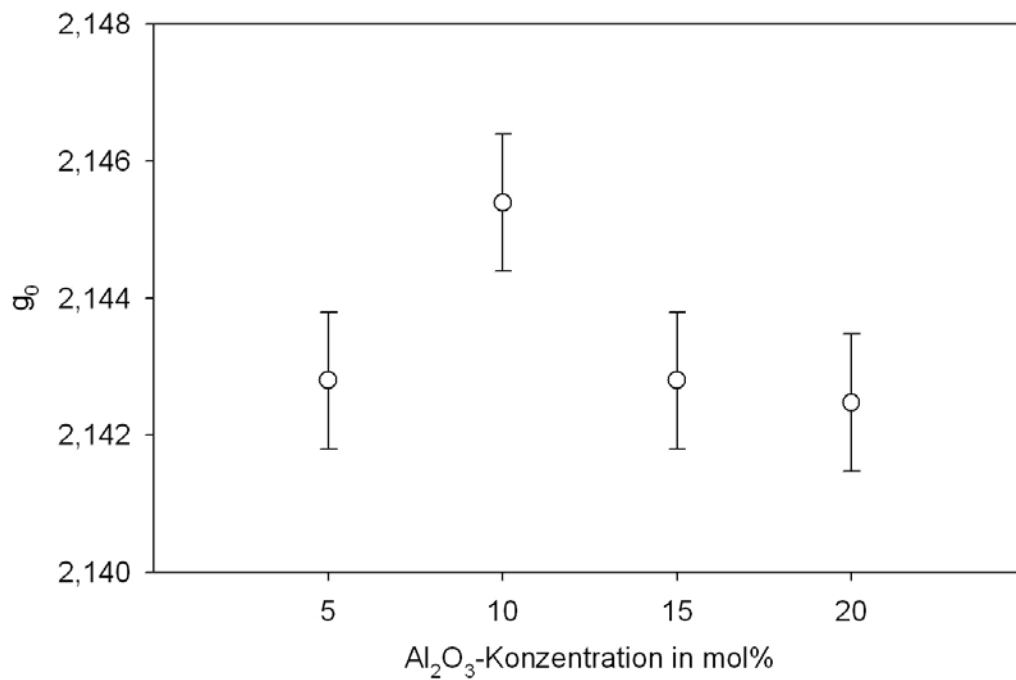


Abb. 33: Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration der Gläser $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ auf die ermittelten g_0 -Werte. Fehler $g_0 = \pm 0.001$

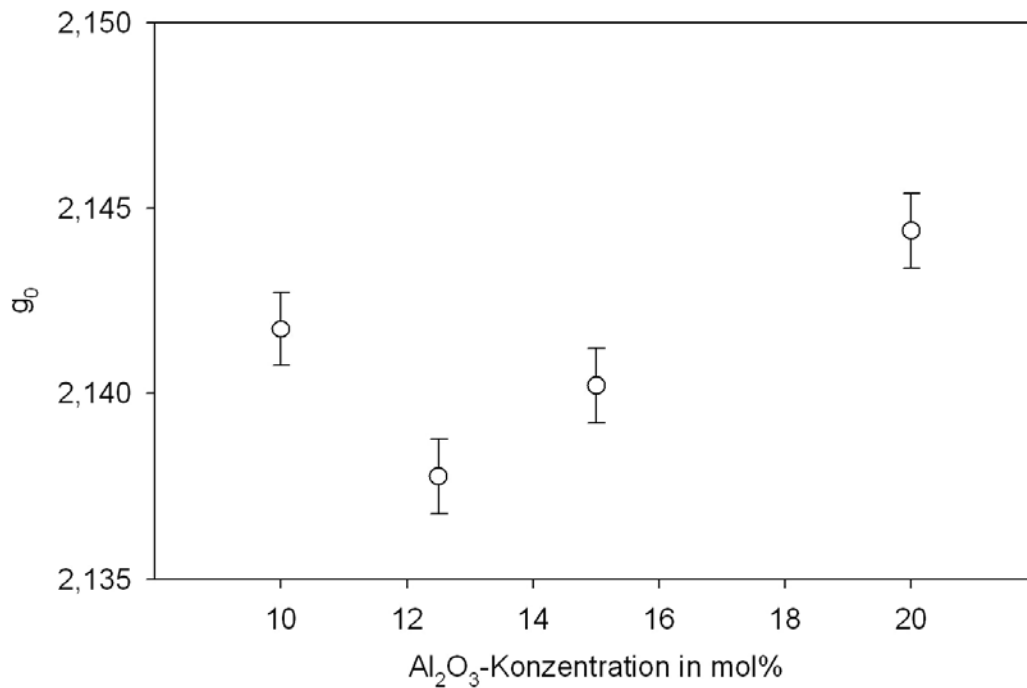


Abb. 34: Einfluss des Al₂O₃-Gehalts der 5 Na₂O · 15 CaO · x Al₂O₃ · (80-x) SiO₂-Gläser auf g₀. Fehler g₀ = ± 0.001

In Abbildung 34 ist für die Glasserie 5 Na₂O · 15 CaO · x Al₂O₃ · (80-x) SiO₂ der Einfluss der Al₂O₃-Konzentration auf die entsprechend Gleichung (29) ermittelten g₀-Werte dargestellt. Die Werte für g₀, die im Bereich von 2.138 bis 2.144 liegen, werden für die tectosilicatische Zusammensetzung – [Al₂O₃]/([Na₂O] + 0.5 [CaO]) = 1 – minimal und nehmen im peralumischen Zusammensetzungsbereich {[Al₂O₃]/([Na₂O] + 0.5 [CaO]) > 1} mit zunehmendem Al₂O₃-Gehalt zu.

Für die Systeme mit variablem Na₂O-Gehalt – x Na₂O · 20 Al₂O₃ · (80-x) SiO₂ und x Na₂O · 10 CaO · 10 Al₂O₃ · (80-x) SiO₂ – ist der Einfluss der Zusammensetzung der Gläser auf die bestimmten g₀-Werte ausgeprägter. Die Symmetrie bzw. die Stärke der Tetraeder-Verzerrung des Cu²⁺-Koordinationsoktaeders wird demnach im Wesentlichen von der Na₂O-Konzentration der Gläser bestimmt.

In Abbildung 35 sind die ermittelten g_0 -Werte in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration der Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ dargestellt.

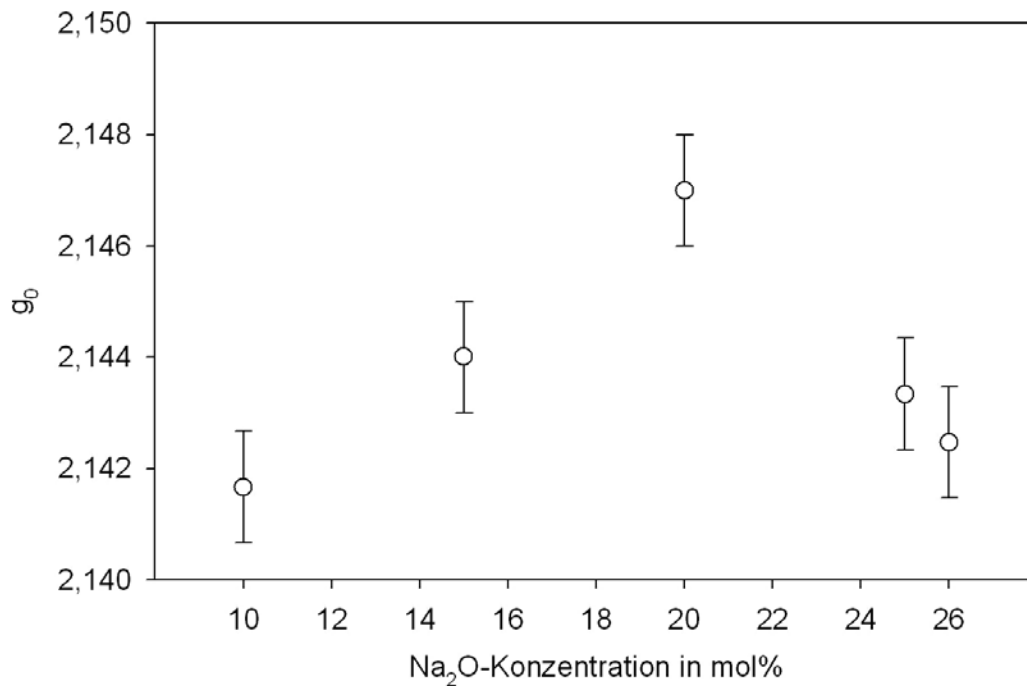


Abb. 35: Abhängigkeit der g_0 -Werte von der Na_2O -Konzentration der Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO .

Fehler $g_0 = \pm 0.001$

Mit zunehmendem Na_2O -Gehalt der $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Gläser nehmen die g_0 -Werte im peralumischen Zusammensetzungsbereich ($[\text{Al}_2\text{O}_3] > [\text{Na}_2\text{O}]$) zu. Für $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Na}_2\text{O}]$ wird der ermittelte g_0 -Wert maximal ($g_0 = 2.147$). Im peralkalischen Bereich ($[\text{Al}_2\text{O}_3] < [\text{Na}_2\text{O}]$) sind die g_0 -Werte im Rahmen des Fehlers konstant.

Die entsprechend Gleichung (29) für die $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Gläser ermittelten g_0 -Werte betragen für $x = 5$ und 25 mol% 2.134 bzw. 2.136 (Abbildung 36). Das heißt, die im Rahmen des Fehlers konstanten g_0 -Werte, die sowohl für die tectosilicatische Zusammensetzung ($[\text{Al}_2\text{O}_3] = ([\text{Na}_2\text{O}] + 0.5 [\text{CaO}])$) als auch für die $25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2$ -Zusammensetzung deutlich kleiner sind als die g_0 -Werte der übrigen Zusammensetzungen dieser Serie werden wahrscheinlich durch eine veränderte Symmetrie des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders verursacht. Die für $x = 2.5, 10, 15$ und 20 mol% erhaltenen g_0 -Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Damit wirkt sich die Struktur des Silicatnetzwerks für

Na₂O-Konzentrationen von 2.5, 10, 15 und 20 mol% nicht auf die Symmetrie des [Cu^{II}O₆]-Oktaeders aus.

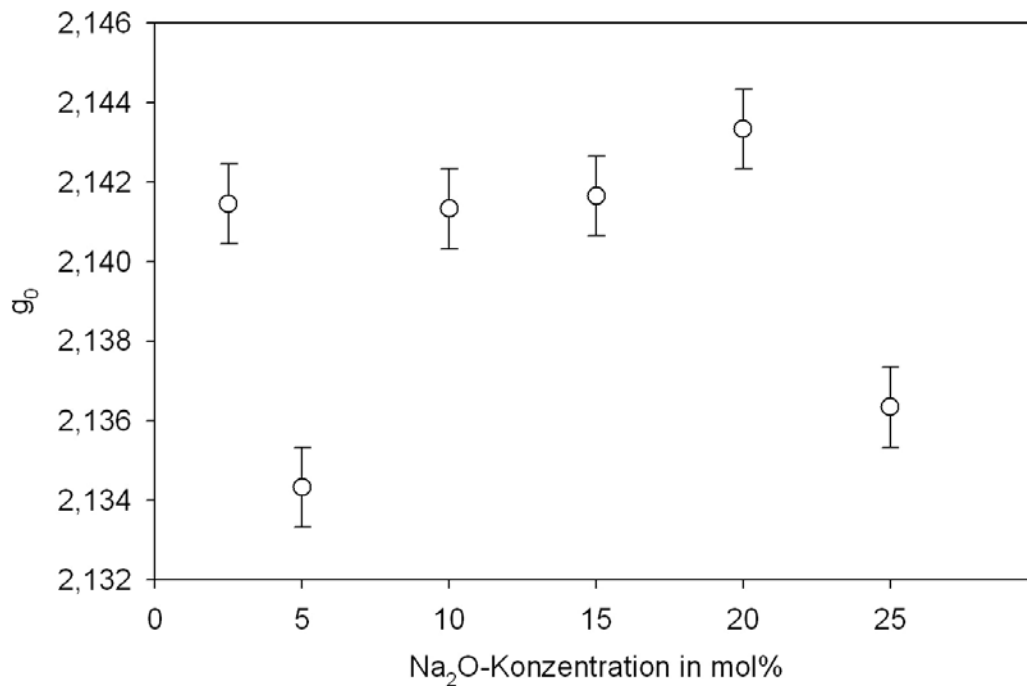


Abb. 36: Abhängigkeit der g₀-Werte von der Na₂O-Konzentration der Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO.

Fehler g₀ = ± 0.001

Für die CaO-haltigen Alumosilicatgläser – $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ – wird der entsprechend Gleichung (29) berechnete g₀-Wert jeweils für die tectosilicatischen Zusammensetzungen unter der Voraussetzung, dass ein Ca²⁺-Ion jeweils zur Ladungskompensation für einen [AlO₄]⁻-Tetraeder beiträgt, d. h. [Al₂O₃] = ([Na₂O] + 0.5 [CaO]) minimal.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Diskussion der Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts und damit das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis besitzt für den Prozess der Glasherstellung sowie für die Glasver- und Glasbearbeitung Bedeutung. Neben der Temperatur wird die Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts in großem Maße von der Schmelzzusammensetzung beeinflusst. Somit können wesentliche Eigenschaften der Glasschmelzen bzw. der Gläser wie z. B. die Farbe [1-3], die thermische Ausdehnung [4] und Fluoreszenz [95-96] unter Berücksichtigung entsprechender thermodynamischer Kenntnisse gezielt eingestellt werden.

Aus diesem Grund wird in Kapitel 5.1 zum einen der Temperatureinfluss und zum anderen der Einfluss der Zusammensetzung der Schmelze unter besonderer Beachtung des Na_2O - und Al_2O_3 -Gehalts der Schmelzen auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts diskutiert.

5.1.1 Einfluss der Temperatur auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

Die im Temperaturbereich von $800 \leq T \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommenen Strom-Potentialkurven zeigen für alle in dieser Arbeit untersuchten Silicatschmelzen zwei Maxima, die dem $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ - und dem Cu^+/Cu^0 -Redoxübergang zugeordnet werden können. Letzterer tritt im untersuchten Temperaturbereich ausschließlich im Bereich negativer Potentiale auf und wird im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der bereits in Abschnitt 4.1.1 dargelegten Gründe nicht näher untersucht bzw. diskutiert. Der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergang liegt im angegebenen Temperaturbereich in Abhängigkeit von Temperatur und der Zusammensetzung der Silicatschmelzen bei weniger negativen bzw. positiven Potentialen [92] und verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Potentialwerten. Somit verlagert sich das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht mit steigender Temperatur entsprechend Gleichung (1) zunehmend auf die rechte Seite, d. h. der Anteil der Cu^+ -Ionen im

Gleichgewicht wird erhöht. Die mit zunehmender Temperatur einhergehende Erhöhung des Anteils der reduzierten Spezies im Gleichgewicht ist allen bisher voltammetrisch untersuchten Redoxpaaren in Glasschmelzen gemein: Zum Beispiel nimmt in $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -[8, 97-99], $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ - [89, 99], $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ - [6], $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - [100-102] und $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Schmelzsystemen [103-104] der Anteil der Fe^{2+} -Ionen im $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Redoxgleichgewicht mit zunehmender Temperatur zu. Lediglich das Standardpotential des Ag^0/Ag^+ -Redoxpaars verschiebt sich im Temperaturbereich $900 \leq T \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Schmelzzusammensetzung mit abnehmender Temperatur zu größeren Werten. Demnach wird der Anteil oxidierten Spezies, d. h. der Ag^+ -Ionen im Gleichgewicht bei Temperaturen unterhalb von $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ mit abnehmender Temperatur erniedrigt [93-94, 105]. Für $T \geq 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ verhält sich das Ag^+/Ag^0 -Redoxpaars wie alle anderen bisher voltammetrisch untersuchten polyvalenten Elemente: Mit zunehmender Temperatur nimmt der Anteil der reduzierten Spezies im Gleichgewicht zu [105].

Die voltammetrische Untersuchung einer mit 1.48 mol% CuO-dotierten Phosphatglasschmelze der Zusammensetzung $\text{NaPO}_3 \cdot 2 \text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ [106] zeigte ebenfalls, dass die gemessenen Standardpotentiale linear mit der Temperatur im Bereich von $700\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zunehmen und demnach der Anteil der Cu^+ -Ionen im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht mit zunehmender Temperatur erhöht wird.

Gleiches gilt für im Temperaturbereich von $900\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie untersuchte kupferhaltige Fluorid-Phosphatgläser [107]. Auch die von Kamiya et al. [108] aufgenommenen optischen Absorptionsspektren von SiO_2/CuO -Gläsern mit 10-30 mol% CuO lieferten eine Temperaturabhängigkeit des Kupfer-Redoxgleichgewichts: Mit abnehmender Temperatur im Bereich von $500\text{-}1550 \text{ }^\circ\text{C}$ verschiebt sich die Lage des Redoxgleichgewichts auf die Seite der Cu^{2+} -Ionen.

Gleichfalls haben Äquilibrierungsexperimente, d. h. eine Glasschmelze wird bei einer bestimmten Temperatur und einer definierten Ofenatmosphäre mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck mit ihrer Umgebung ins Gleichgewicht gebracht und anschließend schnell abgekühlt, an $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Gläsern mit einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1:4 und 4-20 mol% CaO, dotiert mit 0.1-1.2 mol% CuO [109] gezeigt, dass das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis mit zunehmender Temperatur im Bereich von $1353\text{-}1503 \text{ }^\circ\text{C}$ zunimmt. Außerdem fanden sie, dass im

Dotierungsbereich $[\text{CuO}] = 0.1\text{-}1.2 \text{ mol\%}$ das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis unabhängig von der Gesamtkupferkonzentration ist.

Entsprechend R. S. Singh und S. P. Singh [110] nimmt das für Alkalisilicatgläser bestimmte $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis für Kupfer-Dotierungen im Bereich von 1-3 mol% CuO zu und ist demzufolge nicht mehr unabhängig von der Gesamtkupferkonzentration der Gläser. Die für 1200, 1300 und 1400 °C ermittelten $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnisse der Alkalisilicatgläser nehmen mit der Temperatur zu.

Die aus der linearen Temperaturabhängigkeit der Standardpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs ermittelten thermodynamischen Kenngrößen Standardreaktionsenthalpie ΔH° und Standardreaktionsentropie ΔS° sind im untersuchten Temperaturbereich konstant.

Für die Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicate liegen die ΔS° -Werte zwischen 34 und 97 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Die Alumosilicatschmelzen weisen Werte von 23 bis 106 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ für ΔS° auf. Demnach ist die Standardreaktionsentropie ΔS° sowie die Standardreaktionsenthalpie ΔH° von der jeweiligen Zusammensetzung der Schmelze abhängig.

5.1.2 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts

5.1.2.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Der Einfluss der Na_2O -Konzentration der untersuchten binären Natronsilicat- und der Natron-Kalksilicatschmelzen auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts wird unter Berücksichtigung der optischen Basizität der Schmelzen bzw. Gläser diskutiert.

Die optische Basizität Λ ist ein Maß für die Elektronendonatorwirkung der Sauerstoffatome der Glasmatrix [111-112]. Unter Verwendung eines Inkrementssystems kann Λ_{th} – theoretische mittlere optische Basizität – entsprechend Gleichung (30) berechnet werden [113].

$$\Lambda_{\text{th}} = \sum X_i \cdot \Lambda_i \quad (30)$$

Mit X_i = Äquivalentanteil der Spezies i und Λ_i = Inkrementfaktor der Spezies i mit $\Lambda_{\text{Na}} = 1.15$, $\Lambda_{\text{Ca}} = 1.0$ und $\Lambda_{\text{Si}} = 0.48$.

Für das untersuchte binäre Schmelzsystem $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%) nehmen die im untersuchten Temperaturbereich ermittelten Peak- bzw. Standardpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Schmelzen und damit mit zunehmender optischer Basizität zu. Folglich wird der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht bzw. das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis mit zunehmender Basizität der Schmelzen erhöht. Analoges gilt für die untersuchten ternären Schmelzen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5$ und 16 mol\%) und für $T \leq 950 \text{ °C}$ für $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 11$ und 16 mol\%).

Dieses Verhalten, d. h. die Zunahme des Anteils der reduzierten Spezies im Gleichgewicht mit zunehmender optischer Basizität der Schmelzen bezeichnet die Literatur als O-Typ Redoxreaktion [114]. In Ref. [114] wird berichtet, dass einzig das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht zu diesem Redoxreaktionstyp zählt. Alle anderen

polyvalenten Elemente in Glasschmelzen unterliegen R-Typ Redoxreaktionen, d. h. sie bevorzugen mit zunehmender optischer Basizität der Schmelzen den höherwertigen Redoxzustand.

Ursache für das Verhalten des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxpaars ist die Elektronenkonfiguration der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen: Cu^+ : $[\text{Ar}] 4 s^0 3 d^{10}$ und Cu^{2+} : $[\text{Ar}] 4 s^0 3 d^9$. Demzufolge besitzt das Cu^{2+} -Ion ein sehr stark ausgeprägtes Bestreben seine 3 d-Elektronenschale vollständig aufzufüllen, d. h. ein Elektron aufzunehmen und somit in den einwertigen Oxidationszustand überzugehen.

Mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Silicatschmelzen nimmt die Zahl der Trennstellen- bzw. Nichtbrückensauerstoffe auf Kosten der Brückensauerstoffe im Netzwerk zu. Diese Nichtbrückensauerstoffe sind leichter polarisierbar als die Brückensauerstoffe, deren ionogener Bindungsanteil zum Silicium ebenfalls mit zunehmender Alkalikonzentration zunimmt [115-116]. Mit zunehmender Polarisierbarkeit und damit mit zunehmendem ionogenen Bindungsanteil der Brücken- und Nichtbrückensauerstoffe wird der Ladungstransfer von den Brücken- und vor allem den Trennstellensauerstoffen zu den Cu^{2+} -Ionen, die somit in den reduzierten Zustand übergehen, zunehmend erleichtert.

In Abbildung 37 ist das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei 1100 °C und einem Gleichgewicht mit Luft in Abhängigkeit von der nach Gleichung (30) berechneten theoretischen mittleren optischen Basizität Λ_{th} der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen dargestellt: Das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis nimmt mit zunehmender optischer Basizität der Schmelzen bis $\Lambda_{\text{th}} = 0.567$ zu und bleibt bei weiterer Zunahme der Schmelzbasizität bis $\Lambda_{\text{th}} = 0.612$ konstant. Demzufolge wirkt sich im Bereich $0.567 \leq \Lambda_{\text{th}} \leq 0.612$ die Basizität der Schmelzen nicht auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts und damit auf das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis aus. In diesem Bereich der theoretischen mittleren optischen Basizität liegen die untersuchten $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Schmelzen mit $x = 0, 5, 10$ und 15 mol%, bei denen die molare Konzentration an Netzwerkwanderionen konstant ist. Folglich ändert sich die Zahl der zur Verfügung stehenden Trennstellensauerstoffe, die vorrangig für den Ladungstransfer und damit für die Bildung von Cu^+ -Ionen verantwortlich sind, nicht. Die für die Schmelzen $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$, $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$ und $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 64 \text{ SiO}_2$ nach Gleichung (30) berechneten optischen Basizitäten fallen ebenfalls in den Bereich

$0.567 \leq \Lambda_{th} \leq 0.612$ für den die ermittelten $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ -Redoxverhältnisse konstant sind. Für diese Schmelzen nimmt die Zahl der Netzwerkwanderionen und damit die zur Verfügung stehenden Trennstellensauerstoffe mit zunehmender optischer Basizität der Schmelzen zu. Die gebildeten Trennstellensauerstoffe sollten verteilt auf die SiO_4 -Einheiten – Q^3 - ($SiO^{nb}_3O^b_3$) {sowie Q^2 - ($SiO^{nb}_2O^b_2$) und Q^4 - (SiO^b_4) Struktureinheiten} – im Silicatnetzwerk vorliegen. Somit ist es möglich, dass in diesem Λ_{th} -Bereich die Variation der Anzahl der Trennstellensauerstoffe keinen wahrnehmbaren Einfluss auf den Polarisationszustand sowie die effektive negative Ladung und damit auf das Elektronendonorumvermögen der Brücken- und Nichtbrückensauerstoffe der vorwiegend Q^3 -Struktureinheiten, mit denen die Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen koordiniert sind, ausübt.

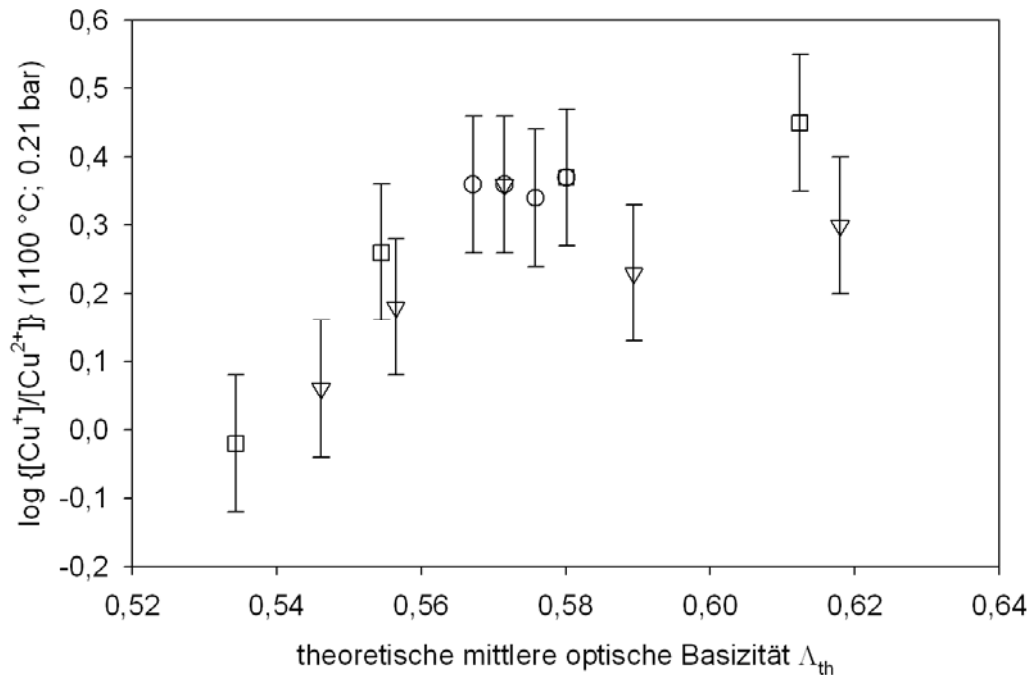


Abb. 37: Abhängigkeit des $\log \{[Cu^+]/[Cu^{2+}]\}$ (1100 °C, 0.21 bar) von der theoretischen mittleren optischen Basizität Λ_{th} der Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen.

□: $x Na_2O \cdot (100-x) SiO_2$, ▽: $x Na_2O \cdot 10 CaO \cdot (90-x) SiO_2$,

○: $(26-x) Na_2O \cdot x CaO \cdot 74 SiO_2$. Fehler $\log \{[Cu^+]/[Cu^{2+}]\} = \pm 0.1$

Die entsprechend Gleichung (30) berechnete theoretische mittlere optische Basizität Λ_{th} der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen kann mit der Lage des Cu^+/Cu^{2+} -Redoxgleichgewichts und damit mit dem $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ -Redoxverhältnis quantitativ korreliert werden. Somit ist es möglich, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur die Lage des Cu^+/Cu^{2+} -Redoxgleichgewichts vorherzusagen und $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ -Redoxverhältnisse und folglich physikalische Eigenschaften der Schmelzen bzw. der Gläser gezielt einzustellen.

Für die theoretische mittlere optische Basizität Λ_{th} und den $\log \{[Cu^+]/[Cu^{2+}]\}$ -Wert bei 1100 °C und einem Gleichgewicht mit Luft resultiert im Bereich $0.53 \leq \Lambda_{th} \leq 0.57$ der lineare Zusammenhang:

$$\log \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]} = 11.857 \cdot \Lambda_{th} - 6.3736 \quad (31)$$

Die im Bereich $0.57 < \Lambda_{th} \leq 0.62$ untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen weisen bei 1100 °C und einem Gleichgewicht mit Luft ein konstantes $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ -Redoxverhältnis auf, für das, ausgenommen der Schmelzzusammensetzung $20 Na_2O \cdot 10 CaO \cdot 70 SiO_2$, gilt:

$$\log \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]} = 0.34 \pm 0.1 \quad (32)$$

Der Vergleich der erzielten Ergebnisse mit Angaben aus der Literatur zeigt das sowohl ein übereinstimmender [29, 114, 117-119] als auch ein entgegengesetzter Verlauf [120-122] des Einflusses der optischen Basizität auf die Lage des Cu^+/Cu^{2+} -Redoxgleichgewichts und damit auf das $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ -Redoxverhältnis gefunden worden ist.

Singh und Kumar [32] untersuchten binäre und ternäre Silicatgläser der Zusammensetzung $30 Na_2O \cdot 70 SiO_2$ bzw. $20 Na_2O \cdot 10 CaO \cdot 70 SiO_2$ mittels optischer Absorptionsspektroskopie und bestimmten neben dem molaren Extinktionskoeffizienten des Cu^{2+} -Ions auch die bei 1400 °C vorliegende

Konzentration der Cu^+ -Ionen. Somit sind Rückschlüsse auf das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei 1400 °C möglich. Für die Schmelze $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$ beträgt der $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0.3$ bei 1400 °C. Die Extrapolation der $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Werte der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schmelze der gleichen Zusammensetzung liefert für $T = 1400 \text{ °C}$ einen Wert $\{\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0.5\}$ der innerhalb der Fehlergrenzen gut mit dem von Singh und Kumar publizierten $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Wert übereinstimmt. Der für das $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2$ -Glas ermittelte Wert $-\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0.32$ für $T = 1400 \text{ °C}$ – hingegen unterscheidet sich sehr stark von den durch Extrapolation erhaltenen $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Werten der in dieser Arbeit untersuchten Schmelzen $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ $\{\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0.85\}$ und $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$ $\{\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 1.03\}$, deren Zusammensetzungen leicht von der des $30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{ SiO}_2$ -Glases abweichen.

Mittels Äquilibrierungsexperimenten und optischer Absorptionsspektroskopie bestimmten Cable und Xiang [31, 109] für ein $17.6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{ CaO} \cdot 70.4 \text{ SiO}_2$ -Glas einen $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Wert von -0.5 bei 1400 °C. Dieser differiert sehr stark von dem durch Extrapolation für $T = 1400 \text{ °C}$ erhalten $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Wert der Schmelze $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 70 \text{ SiO}_2$, die eine ähnliche Zusammensetzung aufweist, ab. Weiterhin untersuchten Cable und Xiang den Einfluss der CaO-Konzentration der ternären Silicatgläser $17.6 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{ CaO} \cdot 70.4 \text{ SiO}_2$, $16.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 16 \text{ CaO} \cdot 67.2 \text{ SiO}_2$ und $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ CaO} \cdot 64 \text{ SiO}_2$ auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts [31, 118]. Die optische Basizität der Gläser, die mit zunehmendem CaO-Gehalt der untersuchten Silicatgläser zunimmt, wirkt sich bei hohen Temperaturen ebenfalls kaum bzw. nicht auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Gleichgewichtslage und damit auf das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis aus. Duran und Valle [30] beschäftigten sich mit den verschiedenen Oxidationszuständen des Kupfers in Gläsern unterschiedlichster Zusammensetzung (Borat-, Silicat-, Phosphat- und Borosilicatgläser). Die Bestimmung der Konzentration der Cu^{2+} - und Cu^+ -Ionen der Natron-Kalksilicatgläsern erfolgte mittels ESR-Spektroskopie bzw. durch Differenzbildung: $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}]_{\text{ges}} - [\text{Cu}^{2+}]$, wobei die Gesamtkupferkonzentration $[\text{Cu}]_{\text{ges}}$ mit Hilfe von Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt wurde. Für ein Natron-Kalkglas der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 Gew.-% CuO wurde für das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei 1550 °C ein Wert von $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]) = 0.22$ erhalten. Dieser Wert weicht sehr stark von dem durch

Extrapolation für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schmelze der gleichen Zusammensetzung ermittelten $\log ([\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}])$ -Wert (0.85) ab. Schreiber et al. [119] publizierte für ein molares Na/Si-Verhältnis von 0.5 ein $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis von 1.26 bei $T = 1150\text{ °C}$ und einem Gleichgewicht mit Luft [119]. Dieses molare Na/Si-Verhältnis entspricht der in dieser Arbeit untersuchten $33\text{ Na}_2\text{O} \cdot 67\text{ SiO}_2$ -Schmelzzusammensetzung. Für diese Schmelze wurde in dieser Arbeit für das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei der entsprechenden Temperatur und einem Gleichgewicht mit Luft ein signifikant höherer Wert – $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}] = 4.1$ – bestimmt (siehe Tabelle 3).

5.1.2.2 Alumosilicate

Im Folgenden wird anhand der voltammetrisch im Temperaturbereich von 900 bis 1000 bzw. 1050 °C untersuchten Schmelzserien $x\text{ Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ CaO} \cdot 10\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$, $x\text{ Na}_2\text{O} \cdot 20\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$, $26\text{ Na}_2\text{O} \cdot x\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x)\text{ SiO}_2$ und $5\text{ Na}_2\text{O} \cdot 15\text{ CaO} \cdot x\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$ der Einfluss der Na_2O - bzw. Al_2O_3 -Konzentration und damit der strukturelle Einfluss der Alumosilicateschmelzen auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts diskutiert.

Im System $26\text{ Na}_2\text{O} \cdot x\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x)\text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15$ und 20 mol\%) nehmen die ermittelten $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnisse bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration der Schmelzen und damit mit zunehmender Anzahl an $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk bis zu einem $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis von 0.6 zu (siehe Abschnitt 4.1.2.2, Abbildung 10). Demnach verschiebt sich das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht entsprechend Gleichung (1) nach rechts. Die weitere Zunahme der Al_2O_3 -Konzentration und damit das Eintreten in Konzentrationsbereiche von $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \geq 0.8$ ist mit einer Abnahme der ermittelten Peak- bzw. Standardpotentiale und somit mit einer Verschiebung der Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) auf die Seite der oxidierten Spezies, d. h. der Cu^{2+} -Ionen verbunden. Mit zunehmender Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk werden zunehmend positiv geladene Ionen zur Ladungskompensation benötigt. Diese Funktion können

neben den Na^+ -Ionen auch die Cu^+ -Ionen, die einen vergleichbaren Ionenradius aufweisen ($r(\text{Na}^+) = 0.098 \text{ nm}$ und $r(\text{Cu}^+) = 0.096 \text{ nm}$ [37]) ausüben. Folglich sollte der Anteil der Cu^+ -Ionen im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration der Schmelzen erhöht werden. Die Einführung von Al_2O_3 in die Schmelzen wirkt sich nicht auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts aus. Das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis ist konstant. Bei 1000°C und einem Gleichgewicht mit Luft beträgt der $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ -Wert der $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Schmelze 0.17 und der der $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ -Schmelze 0.18 (Abschnitt 4.1.2.2, Abbildung 10).

Die Anwendung von ^{27}Al -NMR-Spektroskopie an $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläsern lieferte Erkenntnisse über den Anteil regulärer $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder bezogen auf den Gesamtaluminiumgehalt der Gläser [67]. Hallas et al. [67] zeigten, dass bei molaren $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnissen von 2.8...6 mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt der Gläser $\text{Na}[\text{AlO}_4]$ -Struktureinheiten anstelle von SiO_4 -Tetraedern im Silicatnetzwerk gebildet werden. Allerdings treten reguläre $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder nur in Zusammensetzungsbereichen auf, in denen $[\text{SiO}_2] \gg [\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{Na}_2\text{O}]$ ist. Für $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 2.8$ beobachteten Hallas et al. [67] einen starken Strukturwandel im Silicatnetzwerk: Der regelmäßige Einbau der Al^{3+} -Ionen nimmt deutlich ab, d. h. die Al^{3+} -Ionen werden zunehmend ungeordnet in verzerrter tetraedrischer oder oktaedrischer Koordination in das Silicatnetzwerk eingebaut. Analoge Aussagen können für die molaren Konzentrationen von $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \approx 0.8$ getroffen werden.

Entsprechend dieser Ausführungen kann der Verlauf der Peakpotentiale der Schmelzserie $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ mit $x = 0, 5, 10, 15$ und $20 \text{ mol}\%$ und das für die Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 59 \text{ SiO}_2$ für $T < 1050^\circ\text{C}$ auftretende Maximum der Peakpotentiale wie folgt interpretiert werden: Die Einführung von Al_2O_3 auf Kosten von SiO_2 in das Silicatnetzwerk ist mit der Schaffung von $\text{Na}[\text{AlO}_4]$ -Struktureinheiten verbunden, d. h. die im Netzwerk vorhandenen Na^+ -Ionen dienen als Ladungskompensatoren für die formal negativ geladenen regulär eingebauten $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder. Der Anteil der Cu^+ -Ionen – die als Ladungskompensatoren und als Netzwerkwandler fungieren können – im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht bleibt konstant. Mit zunehmendem Austausch von Al_2O_3 gegen SiO_2 im Konzentrationsbereich von $3.9 \leq [\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 13.8$ bzw. $0.2 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 0.6$ bilden sich zunächst reguläre $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder, deren negative Ladung auch durch die Cu^+ -Ionen kompensiert wird. Der Anteil der Cu^+ -Ionen im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht und das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis nimmt zu. Bei

$[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 3.9$ bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.6$ liegt die maximale Anzahl an regulär eingebauten $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern und somit das Maximum der Peak- bzw. Standardpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs vor. Mit weiter zunehmender Al_2O_3 -Konzentration ($[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] = 2.7$ bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.8$) geht laut [67] die reguläre Tetraedergestalt der formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Struktureinheiten zunehmend verloren. Der Anteil der Cu^+ -Ionen im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht nimmt ab. Demnach sollte sich die Funktion der Cu^+ -Ionen vom Ladungskompensator für regulär eingebaute formal negativ geladene $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder zum Netzwerkwandler im Konzentrationsbereich $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 2.7$ bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.8$ wandeln. Anhand der in Abschnitt 5.2.2.2 gezeigten Viskositätskurven wird deutlich, dass für die Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$ für $T < 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ Kristallisation erfolgt. Diese wirkt sich auch auf den für $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelten $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ -Wert der Schmelze aus.

Die für das Schmelzsystem $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 15$ und $20 \text{ mol}\%$) ermittelten Peak- bzw. Standardpotentiale und damit die resultierenden $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnisse sind im untersuchten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenzen konstant (siehe Abschnitt 4.1.2.2, Abbildung 11). Folglich besitzt die zunehmende Zahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk keinen Einfluss auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts. Die molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnisse der untersuchten Schmelzen liegen im Bereich von 2...4. Die Übertragung der von Hallas et al. [67] für $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System publizierten Erkenntnisse auf das voltammetrisch untersuchte $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System zeigt, dass im Bereich der untersuchten Schmelzzusammensetzungen reguläre $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder im Silicatnetzwerk vorliegen. Demnach dienen die Cu^+ -Ionen neben den Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen als Ladungskompensatoren für die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder. Im Fall der $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Schmelzen liegen damit neben den einfach positiv geladenen Na^+ -Ionen und Cu^+ -Ionen zweifach positiv geladene Ca^{2+} -Ionen vor, deren Rolle im Silicatnetzwerk sich mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt der Schmelze vom Netzwerkwandler zum Ladungskompensator wandelt [123].

Der Einfluss der Na_2O -Konzentration der Alumosilicatschmelzen auf die Potentiallage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs ist für die Schmelzserien

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 15, 20$ und 26 mol\%) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 2.5, 5, 10, 15, 20$ und 25 mol\%) untersucht worden (siehe Abschnitt 4.1.2.2, Abbildung 12 und 13). Für diese Schmelzen bleibt im Konzentrationsbereich $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] < 1$ die Zahl der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder konstant. Lediglich die Zahl der verfügbaren Ladungskompensatoren für die formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder nimmt mit zunehmender Na_2O -Konzentration zu. Entsprechend ihrer Feldstärke sollten die Na^+ -Ionen verglichen mit den Ca^{2+} - und Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen $\{F(\text{Na}^+): 0.19, F(\text{Ca}^{2+}): 0.35, F(\text{Cu}^+): 0.23 \text{ und } F(\text{Cu}^{2+}): 0.53 - \text{Werte nach Dietzel aus [37] jeweils für Koordinationszahl 6}\}$ den größten ladungsstabilisierenden Effekt auf die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder ausüben [36].

Die Peak- bzw. Standardpotentiale des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergangs und damit das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis der $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ - und $15 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{ SiO}_2$ -Schmelzen sind im untersuchten Temperaturbereich im Rahmen des Fehlers konstant (Abbildung 12). Gleiches gilt für die peralkalischen Schmelzzusammensetzungen des Systems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$, $x = 15$ und 20 mol\% (Abbildung 13). In diesem Zusammensetzungsbereich der Schmelzen werden mit steigender Na_2O -Konzentration zunehmend die Na^+ -Ionen zum Ladungsausgleich für die formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder genutzt, da sie den größten ladungsstabilisierenden Effekt aufweisen. Folglich werden die Cu^+ -Ionen in ihrer Rolle als Ladungskompensatoren mit zunehmendem Na_2O -Gehalt eingeschränkt, so dass ihr Anteil im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht keiner weiteren Zunahme bedarf. Der Logarithmus des $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bleibt konstant (0.32 bzw. 0.36 für $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

Beim Übergang vom peralkalischen in den tectosilicatischen bzw. peralumischen Bereich der Schmelzzusammensetzungen – $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \geq 1$ – nehmen die Peak- bzw. Standardpotentiale ab (Ausnahme: $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$). Demzufolge wird die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) nach links verschoben und das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis nimmt ab. Im tectosilicatischen und peralumischen Bereich der Schmelzzusammensetzungen liegen die Al^{3+} -Ionen zunehmend in fünf- und sechsfacher Koordination vor und weisen Netzwerkwandlereigenschaften auf [53, 55, 57-59]. Außerdem wird die Bildung von $(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_{10}$ -Triclustern, bei denen nach dem Modell von Lacy [72] jeweils drei TO_4 -Tetraeder – $T = \text{Si}, \text{Al}$ – über ein gemeinsames dreifach koordiniertes

Sauerstoffatom miteinander verknüpft sind, vorgeschlagen [45, 70, 124-127]. Die Cu^+ bzw. Cu^{2+} -Ionen sollten in diesem Zusammensetzungsbereich der Schmelzen überwiegend als Netzwerkwandler, jeweils koordiniert von sechs Sauerstoffen [128-129] im Silicatnetzwerk vorliegen.

In Abbildung 38 ist der Einfluss des $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis und damit der Einfluss der Struktur des Alumosilicatnetzwerkes auf das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis ($T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$; 0,21 bar) zusammenfassend für ausgewählte Schmelzzusammensetzungen dargestellt.

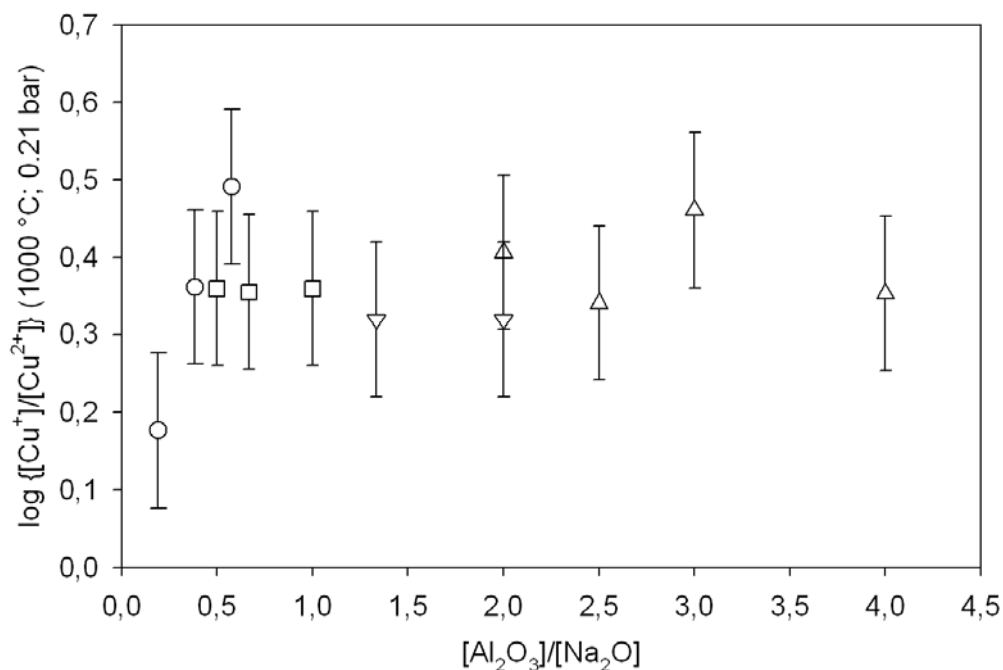


Abb. 38: Abhängigkeit des $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Gleichgewicht mit Luft von dem molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis der Schmelzen:

○: $26\text{ Na}_2\text{O} \cdot x\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x)\text{ SiO}_2$,

Δ: $5\text{ Na}_2\text{O} \cdot 15\text{ CaO} \cdot x\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$,

▽: $x\text{ Na}_2\text{O} \cdot 20\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$ und

□: $x\text{ Na}_2\text{O} \cdot 10\text{ CaO} \cdot 10\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{ SiO}_2$.

Fehler $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\} = \pm 0,1$

Mit Ausnahme sehr kleiner $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnisse ($[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 0.2$), wirkt sich das $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Verhältnis der Schmelzen und damit die Struktur des Silicatnetzwerks nicht auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) aus. Die bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft ermittelten $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ -Werte können im Konzentrationsbereich von $0.4 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 4.0$ innerhalb der Fehlergrenzen als konstant angesehen werden. Folglich besitzt die Koordination der Al^{3+} -Ionen – 4-, 5- oder 6-fach koordiniert – keinen Einfluss auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts. Lediglich im Konzentrationsbereich $0.2 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] < 0.4$ wirkt sich die zunehmende Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern auf die Gleichgewichtslage und damit auf das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis aus. Die Zunahme der formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder ist in diesem Konzentrationsbereich mit einer Zunahme des $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis verbunden. Das heißt, die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts verschiebt sich entsprechend Gleichung (1) nach rechts und damit wird der Anteil der Cu^+ -Ionen im Gleichgewicht erhöht. Diese tragen neben den vorhandenen Na^+ -Ionen zum Ladungsausgleich für die $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder bei. Demnach sollte im Bereich kleiner $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnisse ($[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 0.2$) – für den der bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft ermittelte $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ -Werte um 0.18 Einheiten kleiner als der für $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.4$ ermittelte Wert ist – der Ladungsausgleich für die formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder vorwiegend durch die Na^+ -Ionen erfolgen.

Ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit Literaturangaben kann nicht vorgenommen werden, da entsprechend meiner Kenntnis bisher keine Untersuchungen zur Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ - bzw. Cu^+/Cu^0 -Redoxgleichgewichts in Alumosilicaten durchgeführt wurden.

5.2 Diskussion der Diffusion – $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Die Selbstdiffusion bezeichnet die gegenseitige Diffusion von Teilchen gleicher mittlerer freier Weglänge und gleicher mittlerer Geschwindigkeit. Sie liegt beispielsweise vor, wenn zwei Isotope des gleichen Elements ineinander diffundieren. Somit sind die Selbstdiffusionskoeffizienten des Elements zugänglich.

Der Einsatz radioaktiver oder stabiler Isotope zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten liegt den Tracerexperimenten, die sowohl an Gläsern als auch an Glasschmelzen Anwendung finden, zugrunde. Die Na- und Ca-Selbstdiffusion in Natron- [130-132], Natron-Kalk- [130, 132-134] und Alumosilicatgläsern bzw. -schmelzen [73-75, 135-137] ist mittels der radioaktiven Isotope ^{22}Na und ^{24}Na bzw. ^{45}Ca bestimmt worden. Die Bestimmung der Sauerstoffdiffusion in Gläsern bzw. Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) erfolgte durch den Einsatz stabiler Isotope z. B. ^{18}O [136, 138-140]. Gleiches gilt für die Bestimmung der Si-Diffusion unter Verwendung von ^{30}Si in $\text{SrO-K}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern bzw. -Schmelzen [140-141]. In Silicatgläsern wurden neben den Selbstdiffusionskoeffizienten für Eisen [142] auch die Sn-Selbstdiffusion [143] mittels Tracerexperimenten bestimmt. Der Tracerdiffusionskoeffizient entspricht nicht grundsätzlich dem Selbstdiffusionskoeffizienten, da die zufällige Elementarbewegung der Teilchen in Flüssigkeiten bzw. Schmelzen nur unter der Annahme einer unendlichen Verdünnung gegeben ist. Die Einführung eines Korrelationsfaktors f_D , der vom Diffusionsmechanismus abhängt, führt zu [144]:

$$f_D = \frac{D_i^t}{D_i} \quad (33)$$

Mit: D_i^t = Tracerdiffusionskoeffizient und D_i = Selbstdiffusionskoeffizient.

Aus elektrochemischen Messungen sind für zahlreiche Schmelzzusammensetzungen Selbstdiffusionskoeffizienten für eine Vielzahl von polyvalenten Elementen bekannt – z. B. Fe [6, 145], Zn [145-147], Cr [145], Ni [145-146], Sn [145, 148], Ag [98, 145].

Bisher wurden vor allem Interdiffusionskoeffizienten für Kupfer [149-156] mit Hilfe von Ionenaustauschreaktionen an unterschiedlich zusammengesetzten Gläsern bestimmt. Der Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} setzt sich aus den Selbstdiffusionskoeffizienten D der Spezies A und B und den Molenbrüchen x_A und x_B zusammen:

$$\tilde{D} = \frac{D_A \cdot D_B}{x_A \cdot D_A + x_B \cdot D_B} \quad (34)$$

Ist Spezies B in deutlich geringeren Mengen vorhanden als Spezies A, dann gilt:

$$\tilde{D} \approx D_B \quad (35)$$

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 dargestellt, erlaubt die Square-Wave Voltammetrie die Ermittlung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten in der Glasschmelze.

Die Kenntnis der Selbstdiffusionskoeffizienten verschiedener polyvalenter Ionen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelzen und der Temperatur ist zum einen für die Glastechnologie und zum anderen für die Grundlagenforschung an Glasschmelzen relevant. Zum Beispiel werden in der Glastechnologie zahlreiche Prozesse wie die Homogenisierung der Schmelze und die Wechselwirkungen mit dem Feuerfest- und Hochtemperaturmaterialien durch die Diffusion der polyvalenten Elemente in der Glasschmelze bestimmt. Außerdem können anhand des Einflusses der Schmelzzusammensetzung auf die Selbstdiffusionskoeffizienten Rückschlüsse auf die Stärke des Einbaus der polyvalenten Ionen in das Silicatnetzwerk und ihre Funktion in diesem (Netzwerkwanler, Netzwerkbildner, Ladungskompensator für formal negativ geladene Struktureinheiten) gezogen werden.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für unterschiedliche Temperaturen und Schmelzzusammensetzungen ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten werden im Folgenden in Hinblick auf die Stärke des Einbaus der Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk sowie ihre im Netzwerk ausgeübte Funktion diskutiert.

5.2.1 Einfluss der Temperatur auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

Das Temperaturverhalten der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten lässt sich für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen im Temperaturbereich von 900-1100 bzw. 1150 °C innerhalb der Fehlergrenzen mit der Arrhenius-Gleichung (14) beschreiben. Die ermittelten prä-exponentiellen Faktoren D_0 , die als Maß für die zur Verfügung stehenden Diffusionswege interpretiert werden können und die Aktivierungsenergien der Diffusion E_D sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist die benötigte Energie, um die potentielle Energie, die ein Teilchen auf einem gegebenen Platz aufweist, zu überwinden. Im angegebenen Temperaturbereich können die Aktivierungsenergien als konstant angesehen werden. Für die untersuchten Alkali- und Alkali-Erdkalisilicate liegen sie zwischen 126 und 170 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, wobei für die Schmelze mit dem größten Alkaligehalt – 33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{SiO}_2$ – die höchste Aktivierungsenergie bestimmt worden ist. Die E_D -Werte der untersuchten Alumosilicatschmelzen variieren stärker. Sie liegen zwischen 86 und 294 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die jeweils größten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten sind für die jeweils höchsten untersuchten Temperaturen erhalten worden.

Strzelbicka et al. [158], die die Cu^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ im Temperaturbereich von 1010-1150 °C chronopotentiometrisch bestimmten, fanden für diese ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit gemäß der Arrhenius-Gleichung (14).

5.2.2 Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten

5.2.2.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Die Zusammensetzung der Schmelze, d. h. der Alkali- und Erdalkaligehalt wirkt sich nicht nur auf die Aktivierungsenergie der Diffusion und die Diffusionsgeschwindigkeit sondern auch auf die Viskosität der Schmelze aus. Der Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Viskosität wird durch die Stokes-Einstein-Beziehung gegeben:

$$D_i = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot r_i \cdot \eta} \quad (36)$$

Mit: D_i = Diffusionskoeffizient der Spezies i , r_i = Atomradius der Spezies i , η = Viskosität, k = Boltzmann-Konstante und T = Temperatur.

Die Stokes-Einstein-Beziehung (36) spiegelt die Verhältnisse für die Diffusion von Edelgasen in Schmelzen bei hohen Temperaturen im Gegensatz zur Diffusion von polyvalenten Teilchen in Gläsern und Glasschmelzen gut wider [159], da die diffundierenden Spezies ungeladen und sphärisch sind.

Das Eyring-Modell (37), welches den effektiven Radius der Diffusionseinheit λ einführt, liefert für die Sauerstoffdiffusion [160-165] sowie für die

Diffusionskoeffizienten von HFS-Elementen (*high-field strength elements* – $\frac{Z_i^2}{r_i} > 10$

mit Z_i = Ladungszahl und r_i = Ionenradius) und Netzwerkbildnern in einfachen Alkalisilicatschmelzen [166] gute Ergebnisse.

$$D_i = \frac{k \cdot T}{\lambda \cdot \eta} \quad (37)$$

Weder die Stokes-Einstein-Beziehung (36), die im Prinzip nur für ungeladene Teilchen gilt, noch das Eyring-Modell (37), das für Netzwerkwandler und für

Elemente mit $\frac{Z_i^2}{r_i} > 10$ anwendbar ist, geben die Beziehung zwischen den ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten und der Viskosität der Schmelze richtig wieder.

Um den Einfluss der Viskositäten der Schmelze, die stark von deren Zusammensetzung abhängen (siehe Abbildung 39), auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten diskutieren zu können, wurden die viskositätsbezogenen Kupfer-Diffusionskoeffizienten bestimmt. Diese beziehen sich auf die gleiche Viskosität der Schmelze und daher nicht auf dieselbe Temperatur. Die viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten ermöglichen die Betrachtung der Mobilität der diffundierenden Spezies, d. h. der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen in Relation zur Mobilität des Silicatnetzwerks.

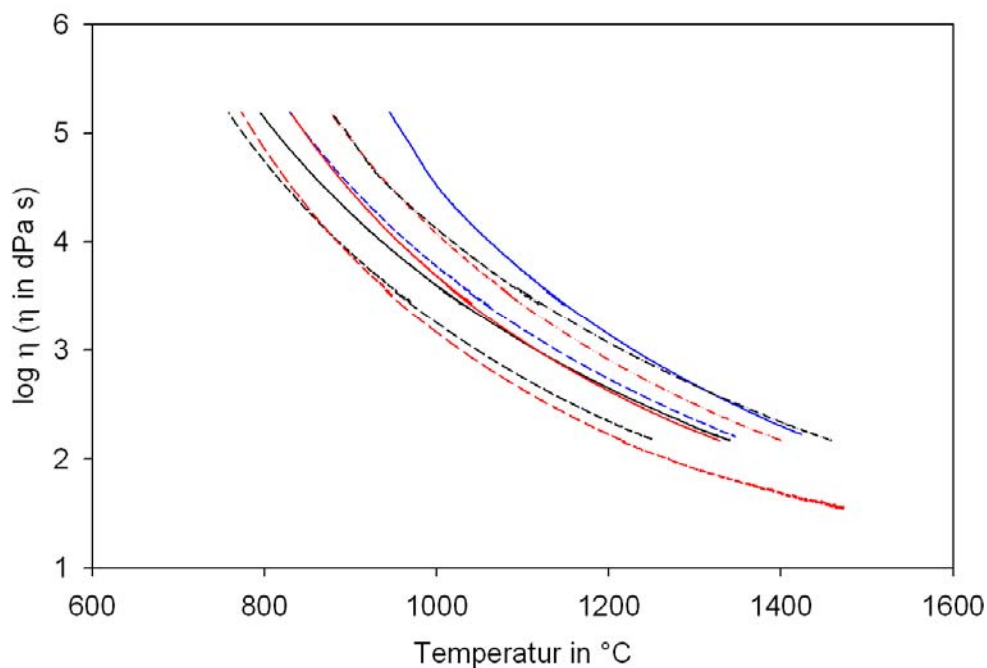


Abb. 39: Viskositäten der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicateschmelzen.

----: 21 Na_2O · 5 CaO · 74 SiO_2 , —: 11 Na_2O · 15 CaO · 74 SiO_2 ,
 -.-: 16 Na_2O · 10 CaO · 74 SiO_2 , —: 20 Na_2O · 10 CaO · 70 SiO_2 ,
 ---: 26 Na_2O · 10 CaO · 64 SiO_2 , -.-: 20 Na_2O · 80 SiO_2 ,
 —: 26 Na_2O · 74 SiO_2 und ----: 33 Na_2O · 67 SiO_2 .

Der Einfluss der Schmelzzusammensetzung auf die Viskositäten der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicateschmelzen ist in Abbildung 39 dargestellt: Die

Viskositäten η bzw. der Logarithmus der Viskositäten $\log \eta$ nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Bei konstanter Temperatur wird die Viskosität der Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen im Wesentlichen vom Gehalt der Netzworkebildner, den $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern bzw. dem Gehalt der Brückensauerstoffen O^b sowie von der Konzentration und der Art der Netzworkeandlerionen (Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen) und damit von der Zahl der verfügbaren Trennstellensauerstoffe O^{nb} bestimmt.

Bei 1000 °C besitzt die Schmelze 11 Na_2O · 15 CaO · 74 SiO_2 die größte Viskosität ($\log \eta = 4.5$) und die Schmelzen mit den jeweils größten Na_2O -Konzentrationen der untersuchten Schmelzserien – 26 Na_2O · 10 CaO · 64 SiO_2 und 33 Na_2O · 67 SiO_2 – weisen bei der gegebenen Temperatur die kleinsten $\log \eta$ -Werte (3.2 bzw. 3.25) auf. Letztere besitzen die größte Anzahl verfügbarer Trennstellensauerstoffe, d. h. die Polarisierung der mit den Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen koordinierten Sauerstoffe ist für die untersuchten Schmelzzusammensetzungen am größten. Die Viskositäten der Schmelzen unterscheiden sich bei der gegebenen Temperatur um ~ 1.25 log-Einheiten.

Der Einfluss der Viskositäten der untersuchten Schmelzen und damit der Einfluss der Zahl der verfügbaren Trennstellensauerstoffe bzw. deren Polarisierbarkeit auf die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten ist in Abbildung 40 für die Natronsilicat- und in Abbildung 41 für die Natron-Kalksilicatschmelzen veranschaulicht.

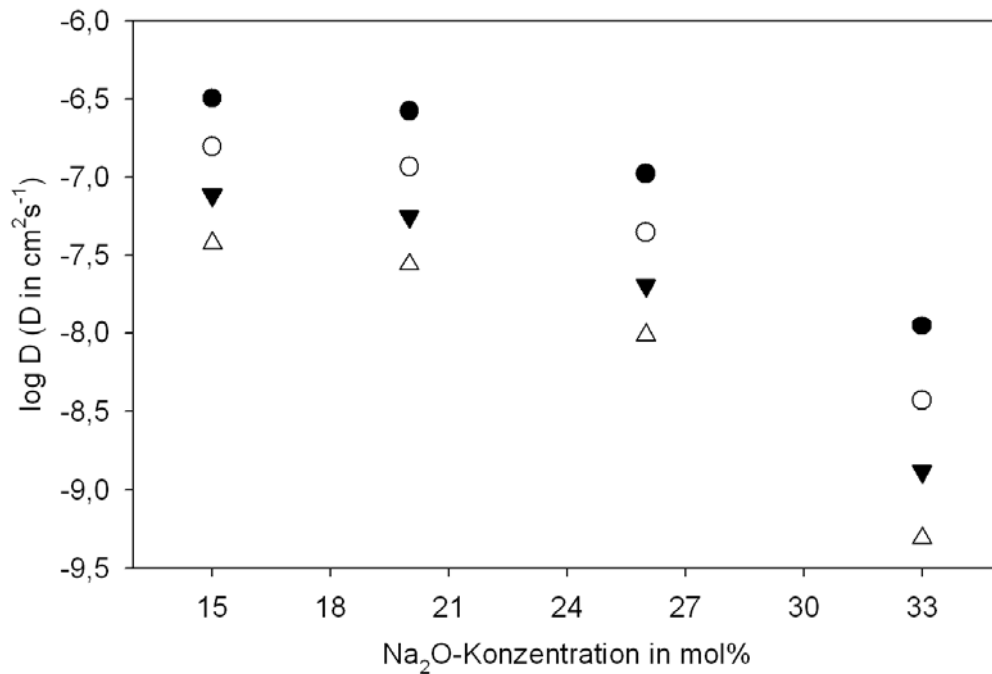


Abb. 40: Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Natronsilicatschmelzen:

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%)

Für $\log \eta$ (η in $\text{dPa} \cdot \text{s}$) = 3.0 (●), 3.5 (○), 4.0 (▼) und 4.5 (△).

Fehler $D = \pm 10 \%$.

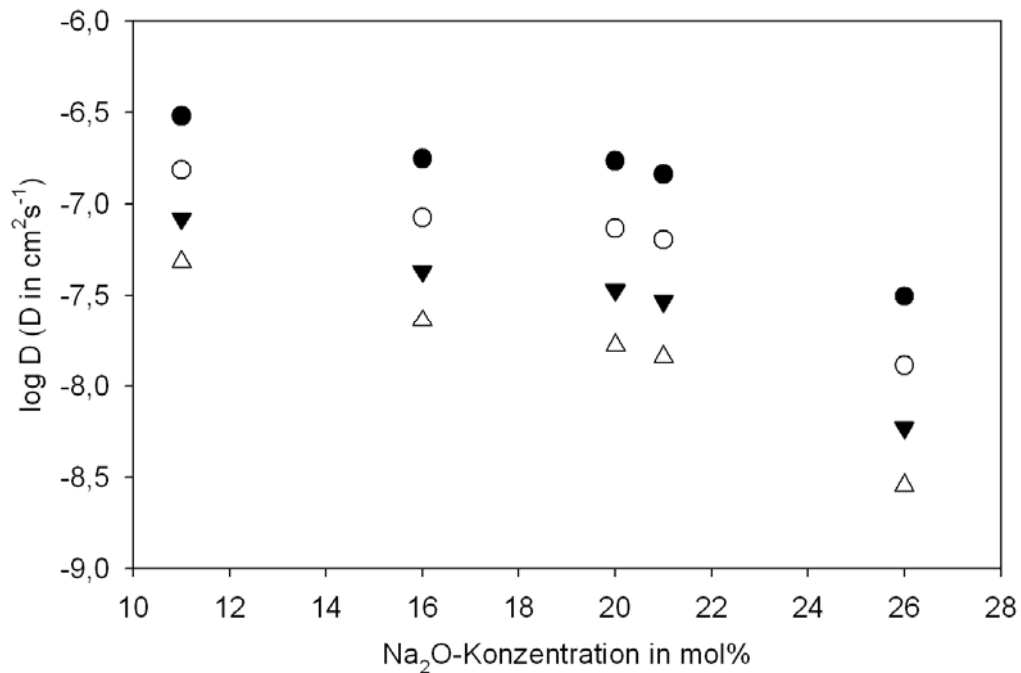


Abb. 41: Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Natron-Kalksilicatschmelzen:

$x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 16, 20$ und 26 mol\%) und
 $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 11$ und 21 mol\%)

Für $\log \eta$ (η in $\text{dPa} \cdot \text{s}$) = 3,0 (●), 3,5 (○), 4,0 (▼) und 4,5 (△).

Fehler $D = \pm 10 \%$.

Sowohl für die Natronsilicat- als auch für die Natron-Kalksilicatschmelzen nehmen die viskositätsbezogenen Kupfer-Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Viskosität der Schmelzen sowie mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Schmelzen ab. Demnach nehmen die ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten mit zunehmender Anzahl an Trennstellensauerstoffen und damit mit zunehmender Polarisierung der Trennstellen und Brückensauerstoffe im Silicatnetzwerk ab. Der Einbau der Cu^+ - bzw. Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk verstärkt sich entsprechend der vorliegenden Ergebnisse der Square-Wave Voltammetrie mit zunehmender Polarisierung der Sauerstoffionen und damit mit zunehmendem ionogenen Bindungsanteil der Brücken- und Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffe. Laut [29] nimmt in Na_2O - SiO_2 -Gläsern der Anteil der π -Bindungen mit zunehmendem Na_2O -Gehalt der Gläser zu. Besonders deutlich tritt dieser Effekt ab 30 mol% Na_2O auf, da die Silicatgläser mit weiterer Natronzugabe vom disilicatischen in den

metasilicatischen Zusammensetzungsbereich, in dem zwei Nichtbrückensauerstoffe pro SiO_4 -Einheit vorliegen sollten, übergehen. Folglich nimmt die Stärke der $\text{Cu}^{2+}\text{-O-}$ bzw. die $\text{Cu}^+\text{-O-}$ -Bindungen deutlich zu und die resultierenden $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$ -Schmelze ($7.18 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) sind am geringsten. Die für diese Schmelze bestimmte Aktivierungsenergie der Diffusion weist, wie bereits erwähnt, den größten Wert auf ($E_D = 170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Das heißt, es wird im Fall dieser Schmelzzusammensetzung der größte Energiebetrag benötigt, um die potentielle Energie der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen auf ihren gegebenen Plätzen zu überwinden.

Die in der Literatur publizierten mittels Alkali/ Cu^+ -Ionenaustauschreaktionen an Gläsern bestimmten Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten werden im Folgenden mit den voltammetrisch ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen verglichen bzw. hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit diskutiert. Halberstadt [149] bestimmte bereits 1933 einen Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten von $\tilde{D} = 2.07 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ für ein technisches Multi-Komponentenglas mit der Zusammensetzung $70.7 \text{ mol\% SiO}_2\text{-}6.3 \text{ mol\% (CaO + Al}_2\text{O}_3\text{)-}16.1 \text{ mol\% Na}_2\text{O-}9.3 \text{ mol\% K}_2\text{O}$. Ivanova [150], die den Einfluss der Zusammensetzung der Gläser auf die resultierenden Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten untersuchte, fand, dass die \tilde{D} -Werte sowohl vom Alkali-Gehalt der Gläser als auch von der Art der Alkaliionen abhängen. Weiterhin zeigte sie, dass eine Zunahme des Na_2O -Gehalts der Gläser um 6 % mit einer fünffachen Zunahme der \tilde{D} -Werte verbunden ist. Für ein binäres Natronsilicatglas der Zusammensetzung $23.4 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 76.6 \text{ SiO}_2$ (in mol%) erhält Meistring [167] bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten von $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, da \tilde{D} stark von der CuSO_4 -Konzentration der für den Ionenaustausch verwendeten Paste abhängt. Die für die Schmelzen $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 80 \text{ SiO}_2$ und $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ durch Extrapolation für $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten betragen $7.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $5.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und stimmen damit gut mit den von Meistring publizierten \tilde{D} -Werten überein. Gonella et al. ermittelten mittels Cu^+/Na^+ -Ionenaustausch für T_g ($545 \text{ }^\circ\text{C}$) einer Floatglaszusammensetzung, die in etwa der in dieser Arbeit

untersuchten 16 Na₂O · 10 CaO · 74 SiO₂-Schmelzzusammensetzung entspricht, Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten von $\tilde{D}(\text{Cu}^+) = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $\tilde{D}(\text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [156]. Für die gleiche Glaszusammensetzung erhielten sie durch K⁺/Cu⁺-Ionenaustausch für $\tilde{D}(\text{Cu}^+) = 1.3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 530 °C [155]. Unter Berücksichtigung, dass die miteinander verglichenen Glaszusammensetzungen nicht identisch sind, ist die Übereinstimmung des durch Extrapolation für T_g (550 °C) erhaltenen Cu⁺/Cu²⁺-Diffusionskoeffizienten der 16 Na₂O · 10 CaO · 74 SiO₂-Schmelze – $D(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}) = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ – mit den von Gonella et al. publizierten Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten gut. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Kupfer-Diffusionskoeffizienten findet sich für die 20 Na₂O · 10 CaO · 70 SiO₂-Schmelzzusammensetzung, die ebenfalls von Sakka et al. [152] untersucht wurde und für die sie einen Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten von $\tilde{D}(\text{Cu}^+) = 2.9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für 500 °C publizierten. Die Extrapolation der in dieser Arbeit ermittelten Cu⁺/Cu²⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten dieser Schmelze liefert für 500 °C für $D(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})$ einen Wert von $3.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Beim Vergleich der in der Literatur angegebenen Kupfer-Interdiffusionskoeffizienten mit den im Rahmen dieser Arbeit voltammetrisch ermittelten Cu⁺/Cu²⁺-Selbstdiffusionskoeffizienten ist immer zu beachten, dass Inter- und Eigendiffusionskoeffizienten nur dann übereinstimmen, wenn die diffundierenden Spezies, d. h. in diesem Fall die Cu⁺- und Cu²⁺-Ionen in ausreichend geringer Konzentration vorliegen (siehe oben). Außerdem wirken sich unterschiedliche H₂O- und OH-Gehalte der Atmosphäre bzw. der Gläser auf die Größe der Diffusionskoeffizienten aus und können Differenzen um den Faktor 2 (und mehr) verursachen [168-169]. Es wird allerdings auch berichtet, dass der anfängliche Wassergehalt der Gläser keinen Einfluss auf die resultierenden Diffusionskoeffizienten ausübt [137]. Eine unterschiedliche thermische Vorgeschichte der Gläser kann sogar Differenzen von bis zu einer Größenordnung in den Diffusionskoeffizienten hervorrufen (gültig für T ≤ T_g) [170].

Die in der Literatur angegebenen elektrochemisch in Na₂O · 2 SiO₂-Schmelzen bei 900 und 1150 °C bestimmten Cu⁺/Cu²⁺-Diffusionskoeffizienten – $D(\text{Cu}^{2+}) = 4.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [171] bzw. $D(\text{Cu}^+) = 2.53 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [158] – weichen stark von den in dieser Arbeit für die 33 Na₂O · 67 SiO₂-Schmelze bestimmten Werten für $D(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})$ von $1.61 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $3.42 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ab.

Da in den meisten Arbeiten lediglich die Zusammensetzung der untersuchten Gläser angegeben wurde und eine Charakterisierung hinsichtlich des H_2O - und OH -Gehalts der Gläser, dessen Bestimmung auch in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen worden ist, nicht erfolgte, sind die Schwankungen in den Diffusionskoeffizienten durchaus verständlich.

5.2.2.2 Alumosilicate

Die Stärke des Einbaus der Cu^+ - (und Cu^{2+} -) Ionen in das Silicatnetzwerk und demnach die Diffusionsgeschwindigkeiten der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen bzw. die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten sollte sehr stark von ihrer Funktion im Netzwerk – Ladungskompensator für $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder und / oder Netzwerkwandler – abhängen. Der Beitrag der Cu^+ -Ionen zu den gemischten Kupfer-Diffusionskoeffizienten ist aufgrund ihrer einfach positiven Ladung größer als der Beitrag der Cu^{2+} -Ionen. Die Funktion der Cu^+ - und (Cu^{2+} -)Ionen wiederum ist vom $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis abhängig.

Die Viskosität der Alumosilicatschmelzen wird bei konstanter Temperatur neben der Konzentration an vorhandenen Netzwerkwandlerionen (im Fall der untersuchten Alumosilicatschmelzen: Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen) und dem Gehalt an SiO_4 -Tetraedern im Wesentlichen vom Anteil der Al^{3+} -Ionen in tetraedrischer Koordination, d. h. der Anzahl der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder und vom Anteil der oktaedrisch koordinierten Al^{3+} -Ionen, die als Netzwerkwandler fungieren, bestimmt. Folglich besitzt die Viskosität der Schmelzen einen großen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeiten der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen.

Deshalb sind für die untersuchten Alumosilicatschmelzen ebenfalls die viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten berechnet und gegen die molaren $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnisse aufgetragen worden. Somit können der Einfluss der Schmelzzusammensetzung und damit die in den Alumosilicaten vorliegenden Strukturverhältnisse in Bezug auf die Mobilität der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk diskutiert werden. Anhand der Mobilität der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen sind Rückschlüsse auf die Stärke des Einbaus und demzufolge auf die Funktion der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk möglich.

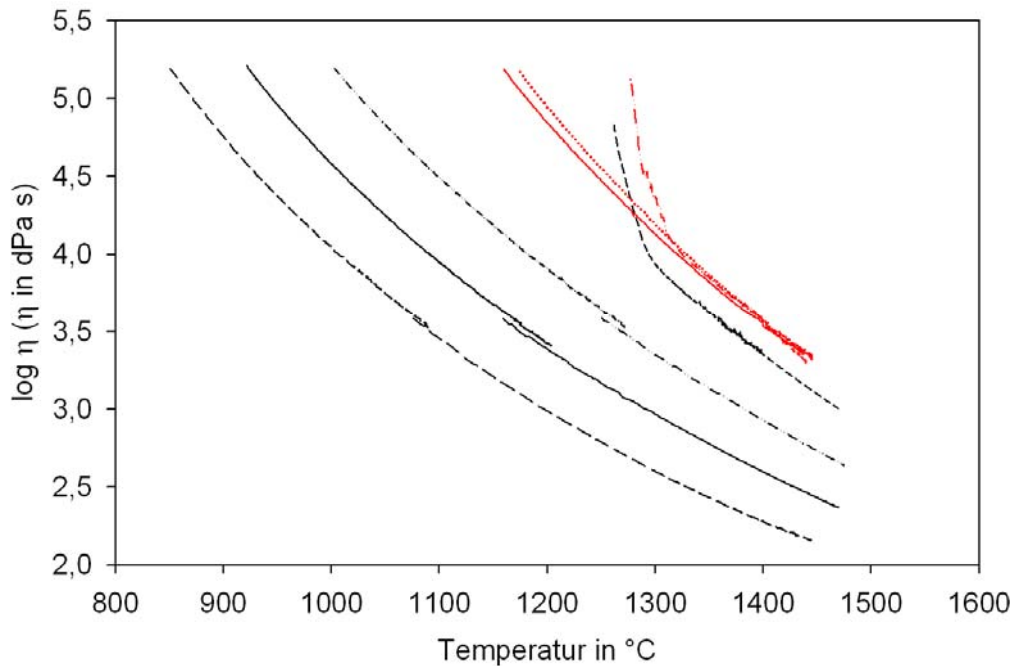


Abb. 42: Viskositäten der untersuchten Alumosilicatschmelzen mit variabler Al_2O_3 -Konzentration.

— —: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$, ———: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 64 \text{ SiO}_2$,
 - · - · - ·: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 59 \text{ SiO}_2$, - - - - -: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$,
 ———: $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$,
 ······: $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 12.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 67.5 \text{ SiO}_2$,
 - · - · - ·: $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{ SiO}_2$

Sowohl die Viskositäten der Schmelzen der Serie $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 5, 10, 15$ und 20 mol\%) als auch die Viskositäten der Schmelzserie $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5$ und 15 mol\%) nehmen bei gegebener Temperatur mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration zu. Allerdings wirkt sich für Letztere der zunehmende Al_2O_3 -Gehalt der Schmelzen im untersuchten Temperaturbereich für $T \geq 1330 \text{ °C}$ weniger stark aus. Bei gegebener Temperatur besitzt die Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$ die kleinste Viskosität. Der Anteil der Netzbildner, d. h. der $[\text{AlO}_4]^-$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Struktureinheiten ist am geringsten (siehe Abbildung 42).

Die deutlich erkennbare Änderung des Anstieges der Viskositätskurven der Schmelzen $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$ und $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{ SiO}_2$ für $T \leq 1300$ bzw. 1320 °C kann durch das Auftreten von

Kristallisationserscheinungen erklärt werden (Abbildung 42 und 43). Aus diesem Grund werden diese Schmelzen nicht in die Diskussion der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten einbezogen.

Die Viskositäten der Schmelzserien $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 20$ und 26 mol\%) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20$ und 25 mol\%) nehmen bei gegebener Temperatur mit zunehmender Na_2O -Konzentration im untersuchten Temperaturbereich, d. h. mit zunehmender Konzentration an Netzwerkwanderionen ab (Abbildung 43).

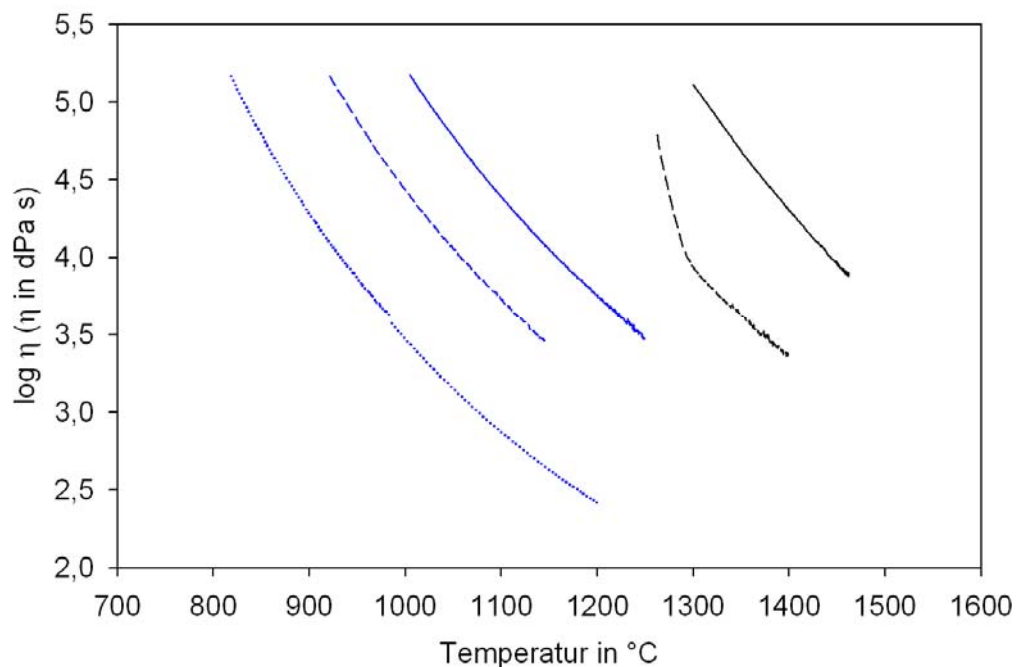


Abb. 43: Viskositäten der untersuchten Alumosilicatschmelzen mit variabler Na_2O -Konzentration.

- : $15 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 65 \text{ SiO}_2$,
- - - : $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$,
- · · : $25 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{ SiO}_2$
- : $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$ und - - - : $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 54 \text{ SiO}_2$.

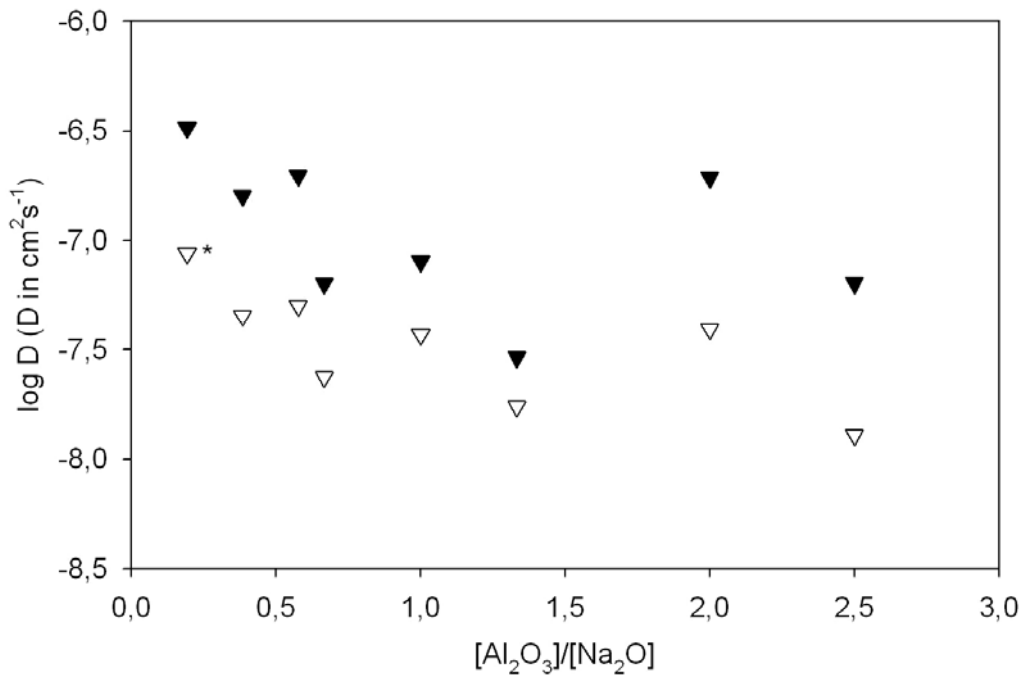


Abb. 44: Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis der Schmelzserien: $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$, $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$, $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$.

$\log \eta$ (η in $\text{dPa} \cdot \text{s}$) = 4.0 (▼) und 5.0 (▽).

Fehler $D = \pm 10\%$.

* Viskositätswert berechnet nach SciGlass6.6, Faktoren nach Priven2000.

Die in Abbildung 44 dargestellten ausgewählten viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Schmelzen $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$, $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$, $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ nehmen mit zunehmender Viskosität der Schmelzen ab. Demnach werden die Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen mit zunehmender Viskosität stärker im Silicatnetzwerk gebunden.

Im Konzentrationsbereich $0,2 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 1,3$ wird eine Abnahme der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Verhältnis beobachtet. Somit verringert sich die Diffusionsgeschwindigkeit der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen mit zunehmender Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk. Folglich verstärkt sich in diesem Konzentrationsbereich der

Einbau der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen mit zunehmender Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern, deren notwendiger Ladungsausgleich neben den vorhandenen Na^+ - (und Ca^{2+} -) Ionen auch durch die Cu^+ - (und Cu^{2+} -) Ionen geschaffen werden kann. Für $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] > 1.3$ nehmen die ermittelten viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten der Schmelzen wieder zu. In diesem Konzentrationsbereich werden die überschüssigen Al^{3+} -Ionen in 5- und 6-facher Koordination sowie als Tricuster [70] in das Silicatnetzwerk eingebaut. Sie fungieren als Netzwerkwandler. Die Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen werden ebenfalls zunehmend als Netzwerkwandler in verzerrt oktaedrischer Koordination in das Glasnetzwerk eingebaut.

Die Schmelze mit dem kleinsten Al_2O_3 -Gehalt – $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.2$ – und somit mit der geringsten Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk weist die größten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten auf. In diesem Fall sollten vorwiegend die Na^+ -Ionen zum Ladungsausgleich dienen. In Zusammensetzungsbereichen, in denen gilt: $[\text{Na}_2\text{O}] \gg [\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder, werden die Cu^+ - (und Cu^{2+} -) Ionen, aufgrund der ausreichenden Zahl verfügbarer positiv geladener Ionen zum Ladungsausgleich, vorwiegend als Netzwerkwandler in verzerrt oktaedrischer Koordination im Silicatnetzwerk vorliegen. Die Mobilität der als Netzwerkwandler eingebauten Cu^+ - (und Cu^{2+} -) Ionen ist größer verglichen mit der Mobilität der als Ladungskompensator dienenden Cu^+ -Ionen und somit sind die resultierenden viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten größer.

Entsprechend dieser Ausführungen sollte die Funktion der Cu^+ - (und Cu^{2+} -) Ionen im Silicatnetzwerk Einfluss auf die Stärke des Einbaus besitzen: Mit zunehmender Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Netzwerk werden zunehmend positiv geladene Ionen zum Ladungsausgleich benötigt. Neben den Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen können auch die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, vor allem aber die Cu^+ -Ionen aufgrund ihres Ionenradius zur Ladungskompensation dienen. Es scheint als würden die Cu^+ -Ionen bevorzugt in Konzentrationsbereichen, in denen die Zahl der überschüssigen Na^+ - und Ca^{2+} -Ionen klein gegenüber der Zahl der vorhandenen formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder ist, als Ladungskompensatoren fungieren. Die Bindung der Cu^+ -Ionen im Silicatnetzwerk ist in diesen Konzentrationsbereichen stärker, so dass die Mobilität bzw. die Diffusionsgeschwindigkeiten der Cu^+ -Ionen und folglich die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten abnehmen.

Der Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit Literaturwerten liefert sehr gute Übereinstimmungen der ermittelten $\log D$ -Werte aber auch starke Abweichungen. Für die von Peters et al. [151] publizierten Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien, die anhand des Ionenaustauschs aus CuCl-Schmelzen an einem Glas der Zusammensetzung $31.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 62.4 \text{ SiO}_2$ (Angaben in mol%) im Temperaturbereich von $431 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 469 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt wurden, resultiert für $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ein $\log \tilde{D}$ -Wert (\tilde{D} in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) von -9.9. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den in dieser Arbeit voltammetrisch ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 69 \text{ SiO}_2$, für die durch Extrapolation ein $\log D$ -Wert (D in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) von -10.2 für $450 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten wird, überein. Dagegen weichen die von Sakka et al. [152] ebenfalls mittels Ionenaustausch aus CuCl-Schmelzen an Alumosilicatgläsern mit jeweils 20 mol% Na_2O und variablen Al_2O_3 -Gehalten bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen Kupfer-Diffusionskoeffizienten um 2-3 Größenordnungen von den im Rahmen dieser Arbeit für Alumosilicatschmelzen ähnlicher Zusammensetzung bestimmten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten ab. Zum Beispiel beträgt der von [152] für ein $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{ SiO}_2$ -Glas ermittelt $\log \tilde{D}$ -Wert (\tilde{D} in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) = -7.3, der verglichen mit dem durch Extrapolation für $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erhaltenen $\log D$ -Wert – $\log D$ (D in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) = -9.8 – der in dieser Arbeit untersuchten Schmelze $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 64 \text{ SiO}_2$ wesentlich größer ist. Mögliche Ursachen für diese Abweichung können neben den bereits in Abschnitt 5.2.2.1 genannten Aspekten auch strukturelle Veränderungen im Alumosilicatnetzwerk in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich ober- und unterhalb von T_g der untersuchten Gläser sein ($T_g \approx 505 \text{ }^\circ\text{C}$). Zusätzlich zu den $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - sind auch $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - Gläser mittels Na^+/Cu^+ -Ionenaustausch untersucht und die zugehörigen $\log \tilde{D}$ -Wert bestimmt worden [152]. Die CaO-haltigen Gläser weisen verglichen mit ihren $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Analoge (CaO/SiO_2 -Austausch) kleinere Diffusionskoeffizienten auf. Diese Tendenz lässt sich ebenfalls für die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 64 \text{ SiO}_2$ - und $20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$ -Gläser, für die ein $\log D$ -Wert von -7.1 bzw. -6.5 bestimmt wurde, ablesen.

5.2.3 Vergleich der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten mit Literaturwerten zur Diffusion weiterer Glas- bzw. Schmelzbestandteile

Die in dieser Arbeit voltammetrisch ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten der untersuchten Natron-, Natron-Kalk- und Alumosilicatschmelzen werden im folgenden Abschnitt in Bezug zu den in der Literatur angegebenen Werten für die O-, Na- und Ca-Diffusion gesetzt. Außerdem wird die Diffusionsgeschwindigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Ionen mit den Diffusionsgeschwindigkeiten weiterer polyvalenter Elemente verglichen.

Die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs weisen bei gegebener Temperatur aufgrund unterschiedlicher Bindungsformen des Sauerstoffs in oxidischen Gläsern, aus denen zwei unterschiedliche Transportwege resultieren, große Unterschiede auf. Während physikalisch gelöster Sauerstoff unabhängig vom Netzwerk durch Hohlräume diffundiert, bewegt sich kovalent gebundener Netzwerksauerstoff über Leerstellendiffusion. Diffusionskoeffizienten des Netzwerksauerstoffs sind mit Hilfe von ^{18}O -Tracerexperimenten zugänglich: Für ein binäres Natronsilicatglas kann die Diffusion im Temperaturbereich von 1060-1395 °C durch $D_0 = 7.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $E_D = 186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschrieben werden [163]. In einem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas ergeben sich für D_0 und E_D $2.79 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $57.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $625 \text{ °C} \leq T \leq 830 \text{ °C}$ [138]. Für ternäre Natron-Kalk-Silicatgläser resultieren für $D_0 = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $E_D = 174 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($T = 800\text{-}1470 \text{ °C}$) [164]. Die Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten bei 1000 °C in Natron- und Natron-Kalksilicatgläsern betragen demnach $1.85 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $2.25 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und sind somit bei gegebener Temperatur kleiner als die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Schmelzen, die Werte zwischen $7.18 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $7.81 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ aufweisen. Anhand von Permeationsexperimenten sind für die Diffusion von physikalisch gelöstem Sauerstoff in SiO_2 -Gläsern Aktivierungsenergien zwischen 93 und 113 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt worden [172-173]. Die Bindungsenergie einer Si-O-Bindung beträgt 440 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, so dass im Zuge der O_2 -Diffusion keine Bindungen im Silicatnetzwerk aufgebrochen werden.

Die ersten Untersuchungen zur Na-Diffusion in unterschiedlich zusammengesetzten $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Gläsern wurden von Johnson et al. [130] mittels

radioaktiver Tracertechnik durchgeführt. Im Temperaturbereich von 350-700 °C nehmen die ermittelten Na^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten mit zunehmendem Na_2O -Gehalt der binären Silicatgläser und im Fall der ternären Silicatgläser mit zunehmendem molaren $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$ -Konzentrationsverhältnis zu. Für ein ternäres Natron-Kalkglas der Zusammensetzung $15.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 9.94 \text{ CaO} \cdot 73.9 \text{ SiO}_2$ (Angaben in Gew.-%) beträgt der Na^+ -Selbstdiffusionskoeffizient bei 373 °C $1.51 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [132]. Die anhand der linearen Temperaturabhängigkeit der Na-Diffusion im Bereich $221^\circ\text{C} \leq T \leq 513^\circ\text{C}$ ermittelten Werte für D_0 und E_D betragen $8.31 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $95.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Na-Diffusion ist ebenfalls in zahlreichen Natrium-Alumosilicat- [73-75, 132, 135] und Natrium-Calcium-Alumosilicatgläsern [73-74] sowie in Fe_2O_3 -haltigen Natrium-Alumosilicatgläsern [142] untersucht worden. Für Gläser der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ mit $x = 0-0.3$ liegen die erhaltenen Diffusionskoeffizienten zwischen $1.3 \cdot 10^{-8}$ und $2.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $T = 400^\circ\text{C}$, d. h. $T < T_g$ ($431^\circ\text{C} \leq T_g \leq 475^\circ\text{C}$) [135]. Die Aktivierungsenergie beträgt im Temperaturbereich von 200-700 °C für ein $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 72 \text{ SiO}_2$ -Glas $72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist damit nur geringfügig größer als der von Frischat bestimmte E_D -Wert der Glasserie $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ mit $x = 0-0.3$ ($E_D = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Mit $D_0 = 3.23 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ resultiert für $T = 400^\circ\text{C}$ ein Na^+ -Selbstdiffusionskoeffizient von $8.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [74]. Die Na-Diffusion in Fe_2O_3 -haltigen Alumosilicaten wird deutlich vom $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ -Redoxverhältnis beeinflusst [142]. Die im Temperaturbereich von $200^\circ\text{C} \leq T \leq T_g$ für die Glasserie $31.8 \text{ Na}_2\text{O} \cdot (5.8-x) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 62.4 \text{ SiO}_2$ mit $x = 0.3-5.8$ bestimmten $D(\text{Na}^+)$ -Werte liegen zwischen $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [142]. Die durch Extrapolation für $T = 400^\circ\text{C}$ erhaltenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit untersuchten $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Schmelzen weisen Werte zwischen $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Die auf gleiche Weise für $T = 400^\circ\text{C}$ erhaltenen $D(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})$ -Werte der untersuchten Natron-Kalksilicatschmelzen liegen zwischen $1.1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $8.9 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Demzufolge ist, verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit der Na^+ -Ionen, die Kupfer-Diffusion deutlich langsamer.

Die mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{45}Ca zwischen 474 und 545 °C bestimmten Werte der Ca-Diffusion in einem ternären $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas mit ~10 Gew.-% CaO lassen sich durch $D_0 = 39.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $E_D = 224.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschreiben [132]. Damit wird für 545 °C für $D(\text{Ca}^{2+})$ ein Wert von $1.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten. Für

ein Glas der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 12 \text{ CaO} \cdot 72 \text{ SiO}_2$ (Angaben in Gew.-%) resultiert für 1000°C ein Ca^{2+} -Selbstdiffusionskoeffizient von $2.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [134]. Demnach liegen die von Wakabayashi [134] im Temperaturbereich von $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ mittels ^{45}Ca -Tracertechnik bestimmten Ca^{2+} -Diffusionskoeffizienten in einer mit der für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Natron-Kalksilicatgläser vergleichbaren Größenordnung. Eine Extrapolation der von Frischat [132] bestimmten Werte für die Ca-Diffusion ist, da die publizierten D_0 - und E_D -Werte für $T < T_g$ gelten, schwierig. Unter der Annahme, dass die Werte für D_0 und E_D auch in Temperaturbereichen mit $T > T_g$ angewandt werden können, resultiert für 1000°C ein Ca^{2+} -Selbstdiffusionskoeffizient von $D = 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, der ausgezeichnet mit dem von Wakabayashi [134] ermittelten Wert übereinstimmt. In ternären $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Gläsern sind die Koeffizienten der Ca-Diffusion deutlich kleiner als die der Na-Diffusion, da die Ca^{2+} -Ionen aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung wesentlich fester im Silicatnetzwerk gebunden und somit in ihrer Mobilität begrenzter sind. Demnach sind die Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen, deren Diffusionskoeffizienten mit denen der Ca-Diffusion vergleichbar sind, ebenfalls fester als die Na^+ -Ionen in die Glasstruktur gebunden. Zum einen ist dies auf die zweifach positive Ladung der Cu^{2+} -Ionen, die allerdings einen geringen Beitrag zu den gemischten $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten leisten und zum anderen auf die starke Cu(I)-O -Bindung, hervorgerufen durch die Elektrophilie der Cu^+ -Ionen, zurückzuführen.

Das Diffusionsverhalten zahlreicher Kationen (z. B. Cs^+ , Sr^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} , $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$) in einem Glas der Zusammensetzung $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ (Angaben in mol%) ist von Behrens und Haack [174] mit Hilfe der μ -SRXRF-Technik (synchrotron X-ray fluorescence microanalysis) im Temperaturbereich von 1000°C bis 1200°C untersucht worden. Beispielsweise betragen für Zn^{2+} und Sr^{2+} die Diffusionskoeffizienten $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. $3.3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ für $T = 1000^\circ\text{C}$. Der in dieser Arbeit für die gleiche Temperatur und Zusammensetzung bestimmte $D(\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+})$ -Wert beträgt $3.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und liegt damit in derselben Größenordnung. Pearce und Beisler [175] ermittelten die Koeffizienten der Interdiffusion von Fe_2O_3 und SiO_2 zwischen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Diese weisen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der binären Schmelze bei 1200°C in Luft Werte zwischen $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ auf. Mittels Square-Wave Voltammetrie wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten der

polyvalenten Elemente Silber, Chrom, Eisen, Nickel und Zink in einer 16 Na₂O · 10 CaO · 74 SiO₂-Schmelze (Angaben in mol%) bestimmt [145]. Für die Silber-Diffusion beträgt $D = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei 1300 °C. Die Koeffizienten der Chrom-Diffusion sind bei der gleichen Temperatur mehr als zwei Größenordnungen kleiner ($D = 1.4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Bei 800 °C unterscheiden sie sich sogar um sechs Größenordnungen – $D(\text{Cr}^{6+}) = 2.2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und $D(\text{Ag}^+) = 2.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die Diffusion der Cu⁺- und Cu²⁺-Ionen, die in der gegebenen Schmelzzusammensetzung als Netzwerk wandler fungieren und daher im Silicatnetzwerk mobiler sind, erfolgt verglichen mit der Chrom-Diffusion – Cr⁶⁺ besitzt Netzwerkbildnercharakter – deutlich schneller. Die D-Werte von Chrom und Kupfer ($D = 3.93 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) unterscheiden sich bei 800 °C um fünf Größenordnungen. Bei 1200 °C variieren die log D-Werte der polyvalenten Elemente Eisen, Nickel und Zink zwischen -10.17 und -10.75 und sind damit erheblich kleiner als der des Kupfers bei gleicher Temperatur und Schmelzzusammensetzung (log D = -6.69). Die Selbstdiffusionskoeffizienten werden wesentlich von der Wertigkeit der Ionen bestimmt, so dass für Ag⁺- und Cu⁺-Ionen hohe und für Cr⁶⁺-Ionen sehr niedrige D-Werte resultieren. Die Koeffizienten der Diffusion der zwei-, drei- und vierwertigen Ionen liegen innerhalb dieser Grenzen [145].

5.3 Diskussion des Einbaus der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk

5.3.1 Einbau der Cu^+ -Ionen in das Silicatnetzwerk

Die Auswertung von UV-Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren hat gezeigt, dass die Cu^+ -Ionen in SiO_2 -Gläsern vorwiegend in tetragonal verzerrten $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaedern im Glasnetzwerk vorliegen [129]. Strukturuntersuchungen an $\text{Cu}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glassystemen mit Hilfe der EXAFS (extended X-Ray absorption fine structure)-Technik, einem Verfahren der Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels dessen die Art, Anzahl und Länge der Cu–O-Bindungen bestimmt werden kann, liefern Hinweise darauf, dass die Cu^+ -Ionen jeweils durch zwei Sauerstoffe koordiniert sind. Diese Cu–O-Bindungen, deren Bindungsabstand $r(\text{Cu-O}) = 0.190 \text{ nm}$ beträgt, besitzen kovalenten Charakter [176]. Der von [176] bestimmte Cu–O-Bindungsabstand ist nur geringfügig größer als der Cu–O-Bindungsabstand im CuAlO_2 -Kristall – $r(\text{Cu-O}) = 0.185 \text{ nm}$ [177]. Ebenfalls mit der EXAFS-Technik ist die lokale Umgebung der Cu^+ -Ionen in einem mittels Cu^+/Na^+ -Ionenaustausch hergestellten $\text{Cu}_2\text{O-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glassystem untersucht worden [178]. Der ermittelte Cu–O-Bindungsabstand beträgt $r(\text{Cu-O}) = 0.184 \text{ nm}$, die zugehörige Koordinationszahl KZ (Cu^+) = 2.2 entspricht einer linearen Koordination.

Unter Berücksichtigung der zur Koordination der Cu^+ -Ionen im Silicatnetzwerk vorhandenen Publikationen ist nach meiner Ansicht von einer oktaedrischen Koordination der Cu^+ -Ionen auszugehen. Der $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaeder ist infolge des Jahn-Teller-Effekts tetragonal verzerrt, wobei sich zwei kurze und vier lange Cu–O-Bindungen ergeben.

5.3.2 Einbau der Cu^{2+} -Ionen in das Silicatnetzwerk

Die durch die Elektronenkonfiguration des Cu^{2+} -Ions ($[\text{Ar}] 4 s^0 3 d^9$) bedingten optischen und paramagnetischen Eigenschaften werden stark vom Bindungsverhalten der Cu^{2+} -Ionen in Oxidgläsern beeinflusst. Die Cu^{2+} -Ionen bilden in oxidischen Glassystemen mit den Sauerstoffionen (jeweils vier Brücken- und zwei

Trennstellensauerstoffe) tetragonal verzernte oktaedrische Koordinationspolyeder [26, 28-29, 152, 179-180] In Silicatgläsern ist die tetragonal verzernte Oktaedersymmetrie der $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Komplexe sowohl von der Stärke als auch von der Art der Si–O- und der Cu–O-Bindung und somit von der Basizität der Gläser abhängig. Aus der MO-Theorie (Molekülorbital-Theorie), mit deren Hilfe die Ligandenfeldaufspaltung der Cu^{2+} -Komplexe in Abhängigkeit von der Basizität erklärt werden kann, folgt, dass mit zunehmender Basizität der Gläser die in der x-y-Ebene liegenden Sauerstoffionen näher zum Cu^{2+} -Ion hingezogen werden. Hierdurch nimmt der Abstand der Sauerstoffionen in z-Richtung zu. Dies bedeutet, dass die tetragonale Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders stärker wird.

Die Koordinationszahl der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk beträgt KZ (Cu^+ , Cu^{2+}) = 6 und ist damit für beide Spezies gleich. Sie verändert sich nicht infolge des Elektronentransfers. Lediglich die tetragonale Verzerrung der Koordinationsoktaeder der reduzierten und oxidierten Spezies unterscheidet sich. Aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips sollten die Cu^+ -Ionen jeweils mit einem und die Cu^{2+} -Ionen mit zwei Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoff(en) und fünf bzw. vier Brückensauerstoffen koordiniert sein.

5.3.2.1 UV/vis/NIR-Spektroskopie

Die Energie der $d \rightarrow d$ -Übergänge der Cu^{2+} -Ionen, die für die Farbe der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gläser verantwortlich sind, wird von den Liganden bestimmt. Demnach beeinflusst das Glasnetzwerk, d. h. die Bindungsart und Bindungsstärke der Netzbildner (Si^{4+} - und Al^{3+} -Ionen) und Netzwandler (Na^+ -, Ca^{2+} -, Al^{3+} - und Cu^+ -Ionen) zu den Sauerstoffionen (O^{nb} , O^{b}), das die jeweilige Symmetrie der Cu^{2+} -Ionen hervorruft, die Farbe der Natron-, Natron-Kalk- und Alumosilicatgläser. Das Cu^{2+} -Ion kann deshalb als Indikator für strukturelle Veränderungen im Silicatnetzwerk angesehen werden. Außerdem ist die Kenntnis des Einbaus der Cu^{2+} -Ionen in das Glasnetzwerk wesentlich für die Steuerung der Farbgebung unterschiedlich zusammengesetzter Glassysteme.

5.3.2.1.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Für die untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatgläser liegt die Cu^{2+} -Absorptionsbande im Bereich von $787 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 807 \text{ nm}$.

Der Einfluss der mittleren theoretischen optischen Basizität Λ_{th} auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums λ_{max} ist in Abbildung 45 gezeigt.

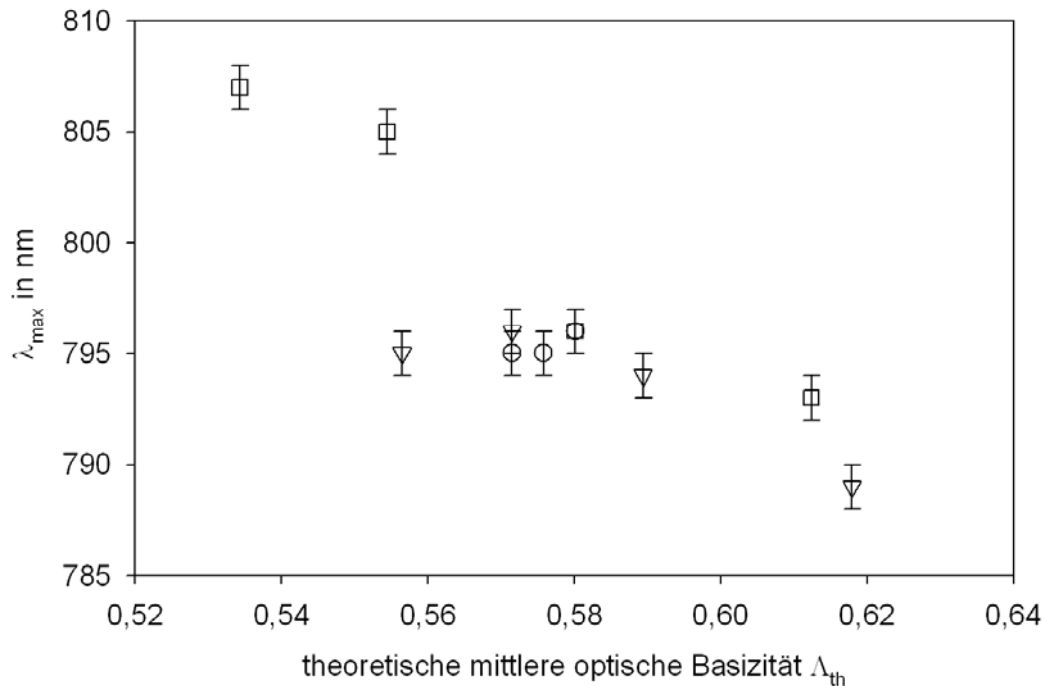


Abb. 45: Einfluss der mittleren theoretischen optischen Basizität Λ_{th} auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums.

□: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%),

▽: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 16, 20$ und 26 mol\%) und

○: $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5$ und 10 mol\%).

Fehler $\lambda_{\text{max}} = \pm 1 \text{ nm}$

Für die untersuchten binären Na_2O - SiO_2 -Gläser verschiebt sich das Maximum der Cu^{2+} -Absorptionsbande des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität zu kürzeren Wellenlängen. Mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität, d. h. mit zunehmendem Alkaligehalt der Na_2O - SiO_2 -Gläser nimmt die Zahl der leicht polarisierbaren Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffe (O^{nb}) zu. Die Cu^{2+} -Ionen koordinieren bevorzugt mit

diesen Trennstellensauerstoffen und bilden verzerrt oktaedrische $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationspolyeder. Mit zunehmender Tetraederverzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders nimmt die Energie des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs zu – das Cu^{2+} -Absorptionsmaximum verschiebt sich hypsochrom. Demnach werden mit zunehmender Polarisierung der (Brücken- und) Trennstellensauerstoffe bzw. mit zunehmendem Alkaligehalt der Na_2O - SiO_2 -Gläser die in der x-y-Ebene liegenden Sauerstoffionen stärker zu den Cu^{2+} -Ionen hingezogen. Der Abstand der Sauerstoffionen in z-Richtung nimmt zu.

Die Ergebnisse der UV/vis/NIR-Spektroskopie stimmen mit den im nächsten Kapitel besprochenen Ergebnissen der ESR-Spektroskopie überein: Mit zunehmender mittlerer theoretischer optischer Basizität Λ_{th} der binären Na_2O - SiO_2 -Gläser nimmt die Tetraederverzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaeders zu.

Der Einfluss der Glaszusammensetzung von Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicatgläsern auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums des ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ -Übergangs ist von mehreren Autoren untersucht worden [3, 28-29, 31-32, 118, 181-182]. Sakka et al. [182] berichten, dass für binäre Alkalisilicatgläser mit Alkaligehalten ≤ 40 mol% das Cu^{2+} -Absorptionsmaximum im Bereich von ~ 800 nm auftritt und die Lage nicht von der Alkalikonzentration beeinflusst wird. Erst für Na_2O - SiO_2 -Systeme mit 58 mol% Na_2O wird eine hypsochrome Verschiebung des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums beobachtet. Analoge Beobachtungen sind von [3, 31, 181] publiziert worden. Cable und Xiang [31], die zum einen den Einfluss des $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{SiO}_2]$ -Verhältnisses und zum anderen den Einfluss der CaO -Konzentration in ternären Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläsern untersucht haben, zeigten, dass die Position der Cu^{2+} -Absorptionsbande nicht von der Glaszusammensetzung beeinflusst wird. Das Maximum der Cu^{2+} -Absorptionsbande tritt bei 785 nm auf. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ternären Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläser können analoge Aussagen getroffen werden: Die Veränderung des $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{SiO}_2]$ -Verhältnisses und der CaO -Konzentration hat keinen bzw. einen geringen Einfluss auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximum. Die Position der Cu^{2+} -Absorptionsbande der Glassysteme $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ ($x = 0, 5$ und 10 mol%) und $\text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 16$ und 20 mol%) kann im Rahmen des Fehlers als konstant betrachtet werden. Auftretende Abweichungen können durch eine nicht einheitliche Probenqualität bedingt sein. Z. B. ist eine einheitliche Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung der Gläser nicht gegeben gewesen. Diese

wirkt sich aber vor allem im Bereich hoher Alkaligehalte auf die Verteilung der Q^2 -, Q^3 - und Q^4 -Struktureinheiten [87] aus. Die vorwiegende Koordination der Cu^{2+} -Ionen mit Trennstellensauerstoffen in Q^2 - und Q^4 -Struktureinheiten sowie das Auftreten von freien O^{2-} -Ionen, die Trennstellensauerstoffe in $[Cu^{II}O_6]$ -Komplexen ersetzen, hat eine hypsochrome Verschiebung der Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums zur Folge [31]. Außerdem wurden die zur Auswertung der Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums herangezogenen Absorptionsspektren nicht von Anteilen der Reflexion und Streuung bereinigt.

5.3.2.1.2 Alumosilicate

Das Cu^{2+} -Absorptionsmaximum der untersuchten Alumosilicatschmelzen liegt im Bereich von $788 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 817 \text{ nm}$. Die Lage des Absorptionsmaximums wird vom Silicatnetzwerk, d. h. von der Bindungsart und der Bindungsstärke der Netzworkebildner $\{[SiO_4]^- \text{ und } [AlO_4]^- \text{ Einheiten}\}$ und Netzworkewandler (Na^+ -, Ca^{2+} -, Cu^+ - und Cu^{2+} - sowie 5- und 6-fach koordinierte Al^{3+} -Ionen) zu den Brücken- und Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffen beeinflusst.

Deshalb ist in Abbildung 46 der Einfluss des molaren $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ -Konzentrationsverhältnis ausgewählter Alumosilicate auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums dargestellt. Das anhand der aufgenommenen Absorptionsspektren ermittelte Cu^{2+} -Absorptionsmaximum wird im Konzentrationsbereich von $3.0 \leq [SiO_2]/[Al_2O_3] \leq 7.0$ mit zunehmendem $[SiO_2]/[Al_2O_3]$ -Verhältnis hypsochrom verschoben. Demnach verlagert sich das Maximum der Cu^{2+} -Absorptionsbande mit zunehmendem Gehalt an $[SiO_4]$ -Struktureinheiten (bzw. mit abnehmender Na_2O -Konzentration der untersuchten Glasserien) zu kürzeren Wellenlängen bzw. in Bereiche höherer Energie. Dieses kann in Bezug auf die $[Cu^{II}O_6]$ -Oktaedersymmetrie mit einer Zunahme der Stärke der Tetraederverzerrung des $[Cu^{II}O_6]$ -Oktaeders gedeutet werden.

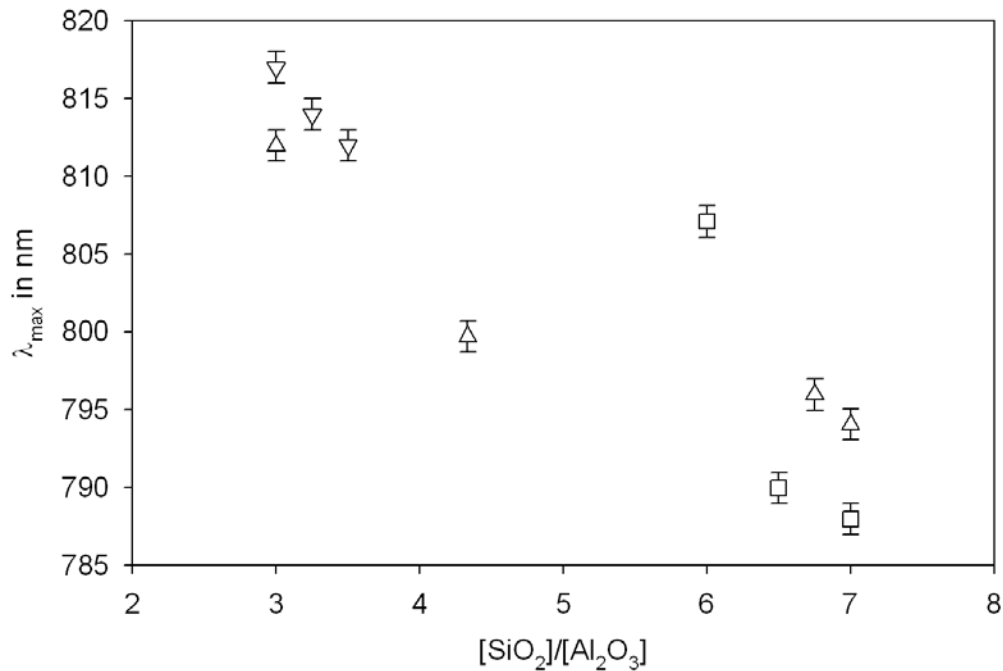


Abb. 46: Abhängigkeit der Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums von dem molaren $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnis der Alumosilicatschmelzen:

□: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$,

▽: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und

△: $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$.

Fehler $\lambda_{\text{max}} = \pm 1 \text{ nm}$

Neben den strukturellen Faktoren liegen weitere Einflüsse auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums vor (z. B. Probenpräparation, Auswerteverfahren), die dieses beeinflussen und damit zu Abweichungen führen können.

Entsprechend meiner Kenntnis sind bisher keine systematischen UV/vis/NIR-spektroskopischen Untersuchungen an unterschiedlich zusammengesetzten kupferhaltigen Alumosilicatgläsern vorgenommen worden. Aus diesem Grund können die vorliegenden Ergebnisse nicht mit der Literatur verglichen werden.

5.3.2.2 ESR-Spektroskopie

Ziel der Untersuchungen mittels ESR-Spektroskopie ist die Charakterisierung des strukturellen Einflusses des Glasnetzwerks auf die lokale Struktur und Symmetrie der Cu^{2+} -Ionen im Silicatnetzwerk.

5.3.2.2.1 Alkali-, Alkali-Erdalkalisilicate

Die aus den ESR-Spektren der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatgläser erhaltenen g_{\parallel} - und g_{\perp} -Werte, die als Maß für die Stärke der tetragonalen Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaeders interpretiert werden können, ermöglichen Aussagen über die Veränderung der Umgebung der Cu^{2+} -Ionen in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration der Gläser bzw. der Glasserien. Die für g_{\parallel} ermittelten Werte, die zwischen 2.266 und 2.294 liegen, sind stets größer als die g_{\perp} -Werte – $2.0673 \leq g_{\perp} \leq 2.0708$. Aus dieser Beziehung ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) folgt nach der Kristallfeld-Theorie, dass sich das Cu^{2+} -Ion im Zentrum eines entlang der z-Achse gestreckten Oktaeders befindet [28]. Demzufolge weisen die beiden Sauerstoffionen in der z-Achse große Abstände zum Cu^{2+} -Ion auf, so dass hauptsächlich die Cu–O-Bindungen mit den vier in der x-y-Ebene liegenden Sauerstoffionen kovalenten Charakter besitzen. Entsprechend [25] nehmen g_{\parallel} und g_{\perp} bzw. der mittels der Gleichung (29) berechnete g_0 -Wert mit zunehmender Kovalenz der Cu–O-Bindungen ab. Das heißt, mit zunehmendem kovalenten Charakter der Cu–O-Bindungen in der x-y-Ebene werden die Sauerstoffionen näher zum Cu^{2+} -Ion hingezogen, wodurch der Abstand der Sauerstoffionen in der z-Achse zunimmt. Folglich nehmen die ermittelten g-Werte mit zunehmender Streckung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaeders in z-Richtung ab.

In Abbildung 47 ist der Einfluss der Na_2O -Konzentration der Glasserien bzw. der Einfluss der mittleren theoretischen optischen Basizität Λ_{th} der untersuchten Natron- und Natron-Kalksilicatgläser auf $g_{\text{senkrecht}}$ und damit auf die Stärke der tetragonalen Verzerrung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders dargestellt.

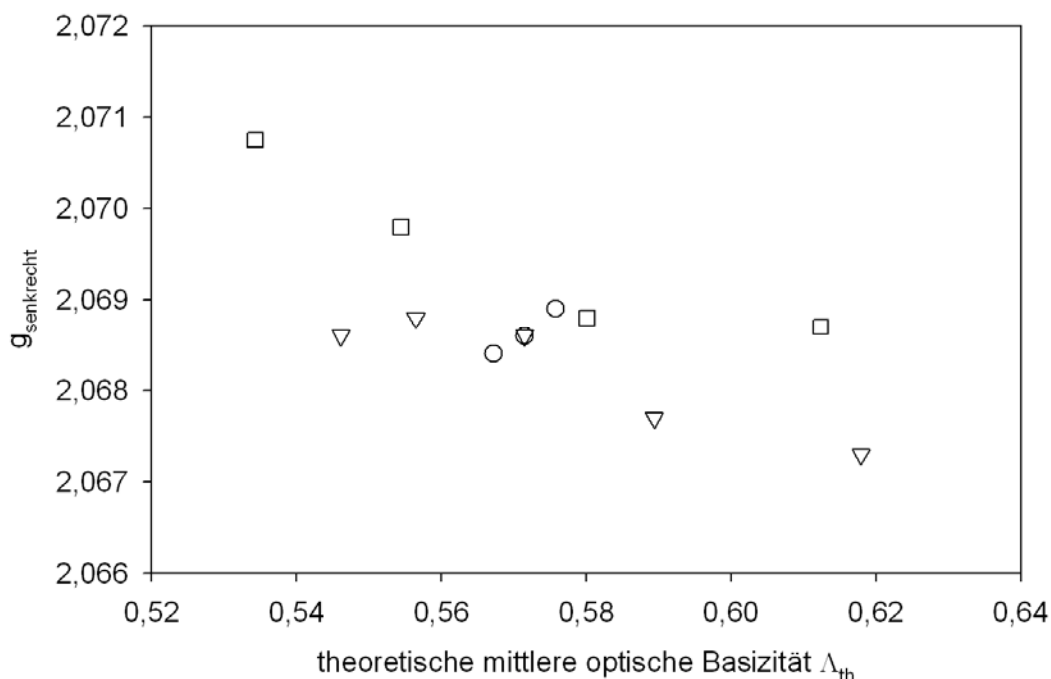


Abb. 47: Abhängigkeit der $g_{senkrecht}$ -Werte der Natron- und Natron-Kalksilicatgläser von der theoretischen mittleren optischen Basizität Λ_{th} .

□: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$, ▽: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ und
 ○: $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$. Fehler $g_{senkrecht} = \pm 0.0001$

In den ESR-spektroskopisch untersuchten Systemen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 15, 20, 26$ und 33 mol\%) und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$ ($x = 10, 12.5, 16, 10$ und 26 mol\%) nimmt g_{\perp} mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Gläser bzw. zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität ab. Demnach nimmt die tetragonale Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders mit zunehmender Anzahl an Trennstellensauerstoffen im Silicatnetzwerk und der damit verbundenen zunehmenden Polarisierung der Brücken- und Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffe zu. Die Cu^{2+} -Ionen bilden eine partiell kovalente Bindung mit den Brücken- und Nichtbrückensauerstoffen. Die in der x-y-Ebene liegenden Sauerstoffionen werden mit zunehmender Polarisierung stärker zu dem Cu^{2+} -Ion hingezogen, so dass der Abstand der Sauerstoffionen in z-Richtung zunimmt. Dies entspricht allen bisherigen Ergebnissen ESR-spektroskopischer Untersuchungen in Na_2O - SiO_2 -Gläsern [28-29, 179]. Laut [29, 179] nehmen die g-Werte mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Silicatgläser bis

$[\text{Na}_2\text{O}] \leq 37 \text{ mol\%}$ linear ab bzw. sind im Rahmen des Fehlers konstant [28]. Für Na_2O -Konzentrationen $[\text{Na}_2\text{O}] > 37 \text{ mol\%}$ wird von [179] mit zunehmendem Na_2O -Gehalt der Gläser eine steiler verlaufende lineare Abnahme der g -Werte beobachtet. Ursache für die Änderung des Anstieges der linearen $[\text{Na}_2\text{O}]$ - g -Abhängigkeit bzw. die von [28] beobachtete Abnahme der g -Werte für $[\text{Na}_2\text{O}] > 37 \text{ mol\%}$ ist das bei Na_2O -Konzentrationen von $\approx 33 \text{ mol\%}$ [179] zusätzliche Auftreten von Q^2 - ($\text{SiO}_2^{\text{nb}}\text{O}_2^{\text{b}}$ -) und Q^4 - (SiO_4^{b} -) Einheiten neben den bereits vorhandenen Q^3 - ($\text{SiO}^{\text{nb}}\text{O}_3^{\text{b}}$ -) Einheiten und die damit verbundene Lockerung der Netzwerkstruktur.

Die von [179] für binäre Na_2O - SiO_2 -Gläser mit 12-50 mol% Na_2O bestimmten Werte für g_{\perp} liegen zwischen 2.050 und 2.056. Damit sind sie deutlich kleiner als die in dieser Arbeit für binäre Na_2O - SiO_2 -Gläser ermittelten $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte ($2.0687 \leq g_{\perp} \leq 2.0708$). Für ein Glas mit der molaren Zusammensetzung $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO resultiert aus dem aufgenommenen ESR-Spektrum entsprechend [180] ein g_{\perp} -Wert von 2.065. Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der im Rahmen dieser Arbeit für die gleiche Glaszusammensetzung bestimmte g_{\perp} -Wert – $g_{\perp} = 2.0687$. Andronenko et al. [180] analysierten zum einen ein ESR-Spektrum eines mit 1 mol% CuO dotierten $33 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{ SiO}_2$ -Glases, für das eine tetragonal verzerrte $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaedersymmetrie resultiert und zum anderen ein Spektrum der gleichen Glaszusammensetzung dotiert mit 10 mol% CuO . Für den zuletzt genannten Fall erhielten sie eine Überlagerung aus einem Spektrum für einen oktaedrischen Cu^{2+} -Komplex und einem Cluster-Spektrum.

Die für Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläser mit sinkendem molaren $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$ -Verhältnis beobachtete Abnahme der Werte für g_{\perp} ist möglicherweise auf die zunehmende Verstärkung des Silicatnetzwerkes infolge des Austauschs von CaO gegen Na_2O zurückzuführen. Entsprechend meiner Kenntnis sind bisher keine ESR-spektroskopischen Untersuchungen an ternären Na_2O - CaO - SiO_2 -Gläser mit variablem $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{CaO}]$ -Verhältnis durchgeführt worden, so dass die vorliegenden Ergebnisse weder bestätigt noch widerlegt werden können.

5.3.2.2.2 Alumosilicate

Für die anhand der aufgenommenen ESR-Spektren bestimmten g_{\parallel} - und g_{\perp} -Werte ($2.269 \leq g_{\parallel} \leq 2.305$ und $2.064 \leq g_{\perp} \leq 2.0710$) gilt für alle in dieser Arbeit untersuchten Alumosilicatgläser $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Demnach weisen die $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationspolyeder entsprechend der Kristallfeld-Theorie eine in z-Richtung gestreckte oktaedrische Symmetrie auf. Der entsprechend Gleichung (29) berechnete g_0 -Wert stellt ein Maß für die Kovalenz der Cu–O-Bindungen dar [25]: Mit zunehmender Kovalenz der Cu–O-Bindungen in der x-y-Ebene nimmt g_0 ab. Damit vergrößert sich mit abnehmenden Werten für g_0 die Streckung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders in z-Richtung.

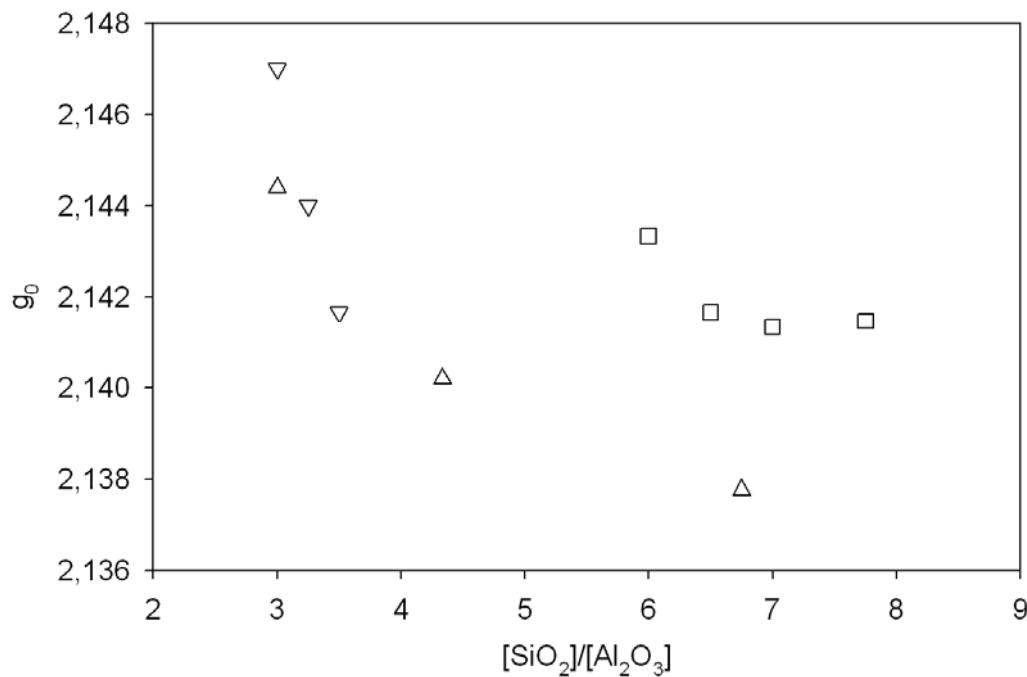


Abb. 48: Abhängigkeit der g_0 -Werte der Alumosilicatgläser vom molaren $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnis.

□: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$,

▽: $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und

△: $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$.

Fehler $g_0 = \pm 0.001$

Abbildung 48 zeigt den Einfluss der Zusammensetzung der untersuchten Alumosilicatgläser auf die entsprechend Gleichung (29) berechneten g_0 -Werte und damit auf die Stärke der tetragonalen Verzerrung der Cu^{2+} -Koordinationsoktaeder:

Die für die jeweiligen Glaszusammensetzungen berechneten g_0 -Werte nehmen mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnis ab (Ausnahme: die für das System $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ im Konzentrationsbereich von $6.5 \leq [\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 7.75$ ermittelten g_0 -Werte können im Rahmen des Fehlers als konstant angesehen werden). Folglich wirkt sich die Struktur des Silicatnetzwerks auf die tetragonale Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders aus. Die Kovalenz der Cu–O-Bindungen in der x-y-Ebene nimmt mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis zu und damit verstärkt sich die Streckung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders in z-Richtung mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt (bzw. mit abnehmendem Na_2O -Gehalt) der Gläser.

Die Ergebnisse der ESR- und UV/vis/NIR-Spektroskopie stehen im Einklang: Mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnis der Gläser nimmt die Tetraederverzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Koordinationsoktaeders zu. Die Abstände der in der x-y-Ebene befindlichen Cu–O-Bindungen nehmen mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis ab und der Abstand der Sauerstoffe in z-Richtung nimmt zu.

Die systematische Untersuchung des Einflusses des molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ - bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_3]/([\text{Na}_2\text{O}] + 0.5 [\text{CaO}])$ -Verhältnisses von kupferhaltigen Alumosilicatgläsern auf die Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren bzw. die ESR-Parameter und somit auf die lokale Umgebung der Cu^{2+} -Ionen ist entsprechend meiner Kenntnis bisher lediglich von A. Klonkowski [183] vorgenommen worden. Die Intention zur Durchführung dieser Untersuchungen lag in der Erforschung der Struktur der $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Gläser. Dabei nutze A. Klonkowski die struktursensitiven Eigenschaften der Cu^{2+} -Ionen, die als Indikator für strukturelle Veränderungen im Glasnetzwerk angesehen werden können. Die Auswertung der ESR-Spektren der Gläser $(37.1-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{ CuO} \cdot 62.4 \text{ SiO}_2$ ($x = 0-24 \text{ mol\%}$) zeigte, dass im Konzentrationsbereich $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 1.03$ bzw. $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \geq 3.3$ die ermittelten Werte für g_{\parallel} , die zwischen 2.349 und 2.374 liegen, mit steigendem $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ - bzw. abnehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis zunehmen. Im Konzentrationsbereich von $0.36 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 1.03$ bzw. $3.3 \leq [\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 6.2$ können die g_{\parallel} -Werte

im Rahmen des Fehlers als konstant betrachtet werden ($g_{\parallel} = 2.366 \pm 0.004$), d. h. die Abnahme des Na_2O - bzw. die Zunahme des Al_2O_3 -Gehalts der untersuchten Gläser wirkt sich nicht auf die Bindungsverhältnisse und damit auf die Symmetrie der Cu^{2+} -Ionen aus. Für molare Konzentrationsverhältnisse $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] > 1.03$ bzw. $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 3.3$ werden die ermittelten g_{\parallel} -Werte mit zunehmendem $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ - bzw. abnehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis kleiner ($2.351 \leq g_{\parallel} \leq 2.319$). Die für g_{\perp} bestimmten Werte sind im Rahmen des Fehlers konstant – $g_{\perp} = 2.048 \pm 0.002$. Demzufolge verhalten sich die g_0 -Werte der in dieser Arbeit untersuchten Gläser für $3.0 \leq [\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] \leq 7.0$ entgegengesetzt zu den in [183] berichteten Ergebnissen. Entsprechend [183] besitzt der strukturelle Aufbau der untersuchten Alumosilicatgläser vor allem für $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] > 1.03$ bzw. $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3] < 3.3$ einen deutlichen Einfluss auf die Gestalt der ESR-Spektren und die ESR-Parameter und damit auf die Symmetrie der Cu^{2+} -Ionen.

6 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Redox- und Diffusionsverhaltens von Kupfer in Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatschmelzen bei hohen Temperaturen. Hierzu wurde die Square-Wave Voltammetrie – eine schnelle elektrochemische Pulsmethode – eingesetzt. Die Durchführung der Messungen erfolgte direkt in der Schmelze im Temperaturbereich von $800\text{ °C} \leq T \leq 1200\text{ °C}$. Für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen wiesen die im angegebenen Temperaturbereich aufgenommenen Strom-Spannungskurven zwei Maxima auf. Das Maximum im Bereich positiver bzw. weniger negativer Potentiale wird durch den $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxübergang, das Maximum im negativeren Potentialbereich durch den Cu^0/Cu^+ -Redoxübergang verursacht. Die Potentiallage der Maxima ist im untersuchten Temperaturbereich temperaturabhängig: Mit zunehmender Temperatur verschieben sie sich in den Bereich größerer Potentiale. Dementsprechend wird mit zunehmender Temperatur die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts entsprechend Gleichung (1) nach rechts verschoben und somit der Anteil der reduzierten Spezies im Gleichgewicht erhöht. Anhand der linearen Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Temperatur wurden die thermodynamischen Kenngrößen Standardreaktionsenthalpie ΔH° und Standardreaktionsentropie ΔS° sowie das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis berechnet. Die Potentiallage und damit die Thermodynamik des Cu^0/Cu^+ -Redoxübergangs ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Unter den gegebenen Voraussetzungen erlaubt die Square-Wave Voltammetrie die Bestimmung der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten aus den gemessenen Peakströmen. Die jeweils größten Kupfer-Diffusionskoeffizienten wurden für die jeweils höchsten untersuchten Temperaturen gefunden. Die Temperaturabhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten kann für alle untersuchten Schmelzzusammensetzungen im Temperaturbereich von $900\text{ °C} \leq T \leq 1200\text{ °C}$ mit einem Arrhenius-Ansatz mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden. Für alle

untersuchten Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicatschmelzen sind die Aktivierungsenergien der Diffusion und die prä-exponentiellen Faktoren bestimmt worden.

Die Kenntnis der Thermodynamik des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts hilft zu einem besseren Verständnis von Oxidationszuständen und Redoxreaktionen polyvalenter Elemente in Silicatschmelzen beizutragen:

Das $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht ist – soweit bisher bekannt – das Einzige, dessen Lage sich mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität Λ_{th} der untersuchten Alkali- und Alkali-Erdalkalisilicatschmelzen auf die Seite der reduzierten Spezies verschiebt. Die Untersuchung des Einflusses der Variation der Schmelzzusammensetzung der in dieser Arbeit untersuchten Na_2O - SiO_2 - und Na_2O - CaO - SiO_2 -Serien bestätigt diese Aussage für $0.53 \leq \Lambda_{\text{th}} \leq 0.57$ und $T = 1100^\circ\text{C}$. Für Na_2O - SiO_2 - und Na_2O - CaO - SiO_2 -Schmelzen, deren mittlere theoretische optische Basizität im Bereich $0.57 < \Lambda_{\text{th}} \leq 0.62$ liegt, ist für $T = 1100^\circ\text{C}$ ein innerhalb der Fehlergrenzen konstantes $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis gefunden worden. Folglich ist die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts in diesem Λ_{th} -Bereich unabhängig von der Schmelzzusammensetzung.

Im Fall der untersuchten Alumosilicatschmelzen ist der Einfluss des molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis und damit der strukturelle Einfluss der Alumosilicate auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts bestimmt worden. Dazu wurden zum einen der Na_2O - und zum anderen der Al_2O_3 -Gehalt der Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - und Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 -Serien variiert. Im Konzentrationsbereich $0.4 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 4.0$ für $T = 1000^\circ\text{C}$ hat das $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis der Schmelzen keinen Einfluss auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts. Das $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis ist im Rahmen des Fehlers konstant. Demnach wirkt sich die Koordination der Al^{3+} -Ionen und damit die Struktur des Silicatnetzwerks nicht auf die Lage des $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewichts aus. Lediglich für $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 0.2$ – einem Konzentrationsbereich, für den gilt: $[\text{Na}_2\text{O}] \gg [\text{Al}_2\text{O}_3]$ und somit die Zahl der für den Ladungsausgleich der formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder verfügbaren

Na^+ -Ionen groß ist – ist der Anteil der Cu^+ -Ionen im $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Redoxgleichgewicht geringer.

Die ermittelten viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten, die sich auf die gleiche Viskosität der Schmelze und daher nicht auf die gleiche Temperatur beziehen, ermöglichen die Betrachtung der Mobilität der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Relation zur Mobilität des Silicatnetzwerks. Es konnten somit Aussagen über die Stärke des Einbaus der Kupferionen in das Glasnetzwerk getroffen werden:

Für die untersuchten $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Schmelzen nehmen die ermittelten viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten mit zunehmender Viskosität sowie mit zunehmender Na_2O -Konzentration der Schmelzen ab. Demnach werden die $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Ionen mit zunehmender Polarisierung der Brücken- und Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffe fester im Silicatnetzwerk gebunden.

Die viskositätsbezogenen $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Selbstdiffusionskoeffizienten der untersuchten $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schmelzserien nehmen mit zunehmendem molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Verhältnis der Schmelzen im Konzentrationsbereich $0.2 \leq [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 1.3$ ab. Damit wird die Mobilität der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Ionen im Silicatnetzwerk von der Struktur des Netzwerks beeinflusst. Mit zunehmender Anzahl an formal negativ geladenen $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern im Silicatnetzwerk verstärkt sich der Einbau der Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen. Die Cu^+ -Ionen tragen aufgrund ihres Ionenradius – dieser entspricht in etwa dem Ionenradius der Na^+ -Ionen – in diesem Konzentrationsbereich zunehmend zum Ladungsausgleich der $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern bei. Sie fungieren als Ladungskompensatoren und werden in dieser Funktion fester im Silicatnetzwerk gebunden.

Zur Charakterisierung der Nahordnungsstruktur bzw. der Symmetrie der lokalen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen in den Alkali-, Alkali-Erdalkali- und Alumosilicaten wurden ESR-Spektren der Gläser aufgenommen und ausgewertet.

Für alle in dieser Arbeit untersuchten Glaszusammensetzungen lieferten die ESR-Spektren Hinweise auf eine axiale Symmetrie der lokalen Umgebung der Cu^{2+} -Ionen. Da die infolge des Jahn-Teller-Effekts tetragonale Verzerrung des Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders sowohl in wässriger Lösung als auch in Silicat-, Borat- und Germanatgläsern bereits hinreichend bekannt ist, sind anhand der aus den ESR-Spektren ermittelten g-Werte Aussagen über die Stärke der axialen Verzerrung entlang der z-Achse des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der untersuchten Gläser getroffen worden:

Im Fall der untersuchten $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Gläser nehmen die ermittelten g_{\perp} -Werte mit zunehmendem $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{SiO}_2]$ -Verhältnis der Gläser und somit mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität Λ_{th} ab. Demzufolge verstärkt sich die tetragonale Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders in z-Richtung mit zunehmender Polarisierung der Brücken- und Nichtbrücken- bzw. Trennstellensauerstoffe im Silicatnetzwerk.

Für die untersuchten $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser sind die g_0 -Werte, die ein Maß für die Kovalenz der Cu–O-Bindungen darstellen, aus den Spektren berechnet worden. Die Kovalenz der Cu–O-Bindungen in der x-y-Ebene nimmt mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis der Gläser zu. Demnach verstärkt sich die Tetraederverzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders in z-Richtung mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Verhältnis der untersuchten Alumosilicatgläser.

Die anhand der UV/vis/NIR-Spektren ermittelte Abhängigkeit der Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums von der Zusammensetzung der Gläser unterstützt die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie:

Das Maximum der Cu^{2+} -Absorptionsbande λ_{max} der untersuchten Alkali- und Alkali-Erdalkaligläser verschiebt sich mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität Λ_{th} in den kürzerwelligen Bereich. Die Energie des $d \rightarrow d$ -Übergangs, der die entsprechende Cu^{2+} -Absorptionsbande im NIR-Bereich hervorruft, nimmt mit zunehmender tetragonaler Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders zu. Demzufolge verstärkt sich die Tetraederverzerrung des

Cu^{2+} -Koordinationsoktaeders mit zunehmender theoretischer mittlerer optischer Basizität Λ_{th} der untersuchten $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Gläser.

Gleiches gilt für die $\lambda_{\text{max}}\text{-}\{[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]\}$ -Abhängigkeit der untersuchten Alumosilicatgläser: Mit zunehmendem $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ -Konzentrationsverhältnis der $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - und $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser wird das Maximum der Cu^{2+} -Absorptionsbande hypsochrom verschoben. Damit sollte die Stärke der tetragonalen Verzerrung des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_6]$ -Oktaeders zunehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. R. Bamford, Phys. Chem. Glasses 3 (1962) 189.
- [2] C. R. Bamford, Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 209.
- [3] A. Duran, J. M. Fernandez Navarro, Phys. Chem. Glasses 26 (1985) 126.
- [4] K. Matusita, J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids 30 (1979) 285.
- [5] S. Sakka, T. Nishiyuki, J. Non-Cryst. Solids 37 (1980) 139.
- [6] K. Takahashi, Y. Miura, J. Non-Cryst. Solids 38 & 39 (1980) 527.
- [7] K. Takahashi, Y. Miura, Glastech. Ber. 56 K (1983) 928.
- [8] K. Takahashi, Y. Miura, J. Non-Cryst. Solids 80 (1986) 11.
- [9] A. Sasahira, T. Yokokawa, Electrochim. Acta 29 (1984) 533.
- [10] A. Sasahira, T. Yokokawa, Electrochim. Acta 30 (1985) 865.
- [11] B. Strzelbicka, A. Bogacz, Electrochim. Acta 30 (1985) 441.
- [12] O. Claußen, C. Rüssel, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 69 (1996) 95.
- [13] G. Henze, Polarographie und Voltammetrie, Springer Verlag, Berlin, 2001.
- [14] P. Rach, H. Seiler, Polarographie und Voltammetrie in der Spurenanalytik, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1985.
- [15] G. Henze, R. Neeb, Elektrochemische Analytik, Springer Verlag, Berlin, 1995.
- [16] G. C. Barker, I. Jenkins, Analyst, 77 (1952) 685.
- [17] G. C. Barker, Anal. Chim. Acta 18 (1958) 118.
- [18] J. J. O'Dea, J. Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem. 53 (1981) 695.
- [19] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, Anal. Chem. 57 (1985) 101A.
- [20] J. G. Osteryoung, J. J. O'Dea, Electroanalytical Chemistry, A. J. Bard (ed.), Vol. 14, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [21] A. Wiedenroth, Dissertation, Universität Jena, 2003.
- [22] W. Schmidt: Optische Spektroskopie, 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000.
- [23] P. W. Atkins: Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH Verlag, Weinheim, 1996.
- [24] J. Bjerrum, C. J. Ballhausen, C. Klixbüll Jørgensen, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 1275.

- [25] D. Kivelson, R. Neimann, J. Chem. Phys. 35 (1961) 149.
- [26] H. Imagawa, Phys. Status Solidi 30 (1968) 469.
- [27] V. Propach, D. Reinen, Z. Anorg. Allg. Chem. 369 (1969) 278.
- [28] H. Hosono, H. Kawazoe, T. Kanazawa, J. Non-Cryst. Solids 33 (1979) 103.
- [29] J. H. Lee, R. Brückner, Glastech. Ber. 57 (1984) 30.
- [30] A. Duran, F. J. Valle, Glass Technol. 26 (1985) 179.
- [31] M. Cable, Z. D. Xiang, Phys. Chem. Glasses, 33 (1992) 154.
- [32] S. P. Singh, A. Kumar, J. Mater. Sci. 30 (1995) 2999.
- [33] R. Kirmse, J. Stach: ESR-Spektroskopie Anwendungen in der Chemie, Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
- [34] D. Haarer, H. W. Spiess, Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1995.
- [35] A. Petzold: Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [36] B. O. Mysen: Structure and Properties of Silicate Melts, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [37] H. Scholz: Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [38] W. Vogel: Glaschemie, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [39] H. Doweidar, Phys. Chem. Glasses 40 (1999) 85.
- [40] J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 106 (1988) 359.
- [41] B. O. Mysen, D. Vigro, C. M. Scarfe, Am. Mineral. 65 (1980) 690.
- [42] B. H. W. S. de Jong, K. D. Keefer, G. E. Brown Jr., C. M. Taylor, Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 1291.
- [43] J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael, Am. Mineral. 70 (1985) 332.
- [44] B. G. Parkinson, D. Holland, M. E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. A. Feller, A. P. Howes, C. R. Scales, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1936.
- [45] J. F. Stebbins, Nature 330 (1987) 465.
- [46] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, J. Non-Cryst. Solids 127 (1991) 53.
- [47] H. Maekawa, T. Yokokawa, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 2569.

- [48] B. O. Mysen, J. D. Frantz, *Chem. Geol.* 96 (1992) 321.
- [49] D. E. Day, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 489.
- [50] P. W. L. Graham, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 19.
- [51] T. D. Taylor, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 692.
- [52] R. W. Heckmann, J. A. Ringlien, E. L. Williams, *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 145.
- [53] K. Hunold, R. Brückner, *Glastech. Ber.* 53 (1980) 149.
- [54] H. Doweidar, *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 42.
- [55] R. K. Sato, P. F. McMillan, P. Dennison, R. Dupree, *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991) 149.
- [56] D. E. Day, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 579.
- [57] M. J. Toplis, S. C. Kohn, M. E. Smith, I.J. F. Poplett, *Am. Min.* 85 (2000) 1556.
- [58] P. F. McMillan, W. T. Petuskey, B. Cote, D. Massiot, C. Landron, J.-P. Coutures, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 261.
- [59] C. Jäger, W. Müller-Warmuth, C. Mundus, L. van Wülen, *J. Non-Cryst. Solids* 149 (1992) 209.
- [60] J. F. Stebbins, S. Kroeker, S. K. Lee, T. J. Kiczenski, *J. Non-Cryst. Solids* 275 (2000) 1.
- [61] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 5071.
- [62] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot, *Chem. Geol.* 229 (2006) 173.
- [63] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, D. Massiot, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 180.
- [64] B. E. Yoldas, *Phys. Chem. Glasses* 12 (1971) 28.
- [65] J. E. Shelby, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5885.
- [66] S. A. Brawer, W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids* 23 (1977) 261.
- [67] E. Hallas, U. Haubenreißer, M. Hähnert, D. Müller, *Glastech. Ber.* 56 (1983) 63.
- [68] T. D. Taylor, G. E. Rindone, *J. Amer. Ceram. Soc.* 47 (1964) 19.
- [69] E. F. Riebling, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 2857.
- [70] M. J. Toplis, D. B. Dingwell, T. Lenci, *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (1997) 2605.

- [71] B. H. W. S. de Jong, C. M. Schramm, V. E. Parziale, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1223.
- [72] E. D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses* 4 (1963) 234.
- [73] R. W. Heckman, J. A. Ringlien, E. L. Williams, *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 145.
- [74] E. L. Williams, R. W. Heckman, *Phys. Chem. Glasses* 5 (1964) 166.
- [75] R. Terai, *Phys. Chem. Glasses* 10 (1969) 146.
- [76] P. J. Hayward, *Phys. Chem. Glasses* 18 (1977) 121.
- [77] C. Huang, E. C. Behrmann, *J. Non-Cryst. Solids* 128 (1991) 310.
- [78] J. F. Stebbins, Z. Xu, *Nature* 390 (1997) 60.
- [79] M. E. Bandriss, J. F. Stebbins, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 2659.
- [80] T. Maehara, T. Yano, S. Shibata, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3685.
- [81] D. Massiot, F. Fayon, V. Montouillout, N. Pellerin, J. Hiet, C. Roiland, P. Florian, J.-P. Coutures, L. Cormier, D. R. Neuville, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 249.
- [82] J. F. Stebbins, I. Farnan, X. Xue, *Chem. Geol.* 96 (1992) 371.
- [83] B. O. Mysen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 455.
- [84] D. R. Neuville, B. O. Mysen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 1727.
- [85] P. F. McMillan, G. H. Wolff, B. T. Poe, *Chem. Geol.* 96 (1992) 351.
- [86] B. O. Mysen, J. D. Frantz, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 1711.
- [87] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies. X. Mo, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 295.
- [88] O. Claußen, C. Rüssel, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 227.
- [89] O. Claußen, C. Rüssel, *Phys. Chem. Glasses* 39 (1998) 200.
- [90] C. Montel, C. Rüssel, E. Freude, *Glastech. Ber.* 61 (1988) 59.
- [91] E. Freude, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1989.
- [92] C. Rüssel, E. Freude, *Phys. Chem. Glasses* 30 (1989) 62.
- [93] C. Rüssel, *Glass Res.* 3 (1993) 4.
- [94] K. Yata, N. Hanyu, T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1153.
- [95] S. Parke, R. S. Webb, *Phys. Chem. Glasses* 13 (1972) 157.
- [96] R. Debnath, S. Kumar, *J. Non-Cryst. Solids* 123 (1990) 271.
- [97] B. Strzelbicka, A. Bogacz, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 865.
- [98] M. Maric, M. P. Brungs, M. Skyllas-Kazacos, *Phys. Chem. Glasses* 30 (1989) 5.

- [99] C. Rüssel, *Glastech. Ber.* 66 (1993) 93.
- [100] S. Gerlach, O. Claußen, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 240 (1998) 110.
- [101] J. de Strycker, S. Gerlach, G. von der Gönna, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 272 (2000) 131.
- [102] A. Wiedenroth, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 290 (2001) 41.
- [103] A. Wiedenroth, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 79.
- [104] A. Wiedenroth, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 320 (2003) 238.
- [105] O. Claußen, C. Rüssel, *J. Mol. Liquids* 83 (1999) 295.
- [106] A. Matthai, O. Claußen, D. Ehrt, C. Rüssel, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 71 (1998) 29.
- [107] D. Ehrt, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 304.
- [108] S. Sakka, S. Ito, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 311.
- [109] M. Cable, Z. D. Xiang, *Phys. Chem. Glasses* 30 (1989) 237.
- [110] R. S. Singh, S. P. Singh, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1551.
- [111] J. A. Duffy, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 45.
- [112] F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 17.
- [113] F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, *Phys. Chem. Glasses* 34 (1993) 158.
- [114] H. Hirashima, T. Yoshida, R. Brückner, *Glastech. Ber.* 61 (1988) 283.
- [115] G. Wiech, E. Zöpf, H.-U. Chun, R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 251.
- [116] R. Brückner, H.-U. Chun, H. Goretzki, *Glastech. Ber.* 51 (1978) 1.
- [117] J. H. Lee, R. Brückner, *Glastech. Ber.* 55 (1982) 219.
- [118] M. Cable, Z. D. Xiang, *Glastech. Ber.* 62 (1989) 382.
- [119] H. D. Schreiber, B. K. Kochanowski, C. W. Schreiber, A. B. Morgan, M. T. Coolbaugh, T. G. Dunlap, *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 340.
- [120] A. Kumar, S. P. Singh, *Glastech. Ber.* 65 (1992) 69.
- [121] S. P. Singh, A. Kumar, *Phys. Chem. Glasses* 34 (1993) 45.
- [122] R. S. Singh, S. P. Singh, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1551.
- [123] I. Merzbacher, W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991) 18.
- [124] G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wihsmann, M. Mägi, A. Samoson, E. Lippmaa, *Phys. Chem. Glasses* 26 (1985) 157.
- [125] D. A. McKeown, G. A. Waychunas, G. E. Brown jun., *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 349.
- [126] C. Huang, E. C. Behrmann, *J. Non-Cryst. Solids* 128 (1991) 310.

- [127] M. J. Toplis, D. B. Dingwell, EOS-Trans. Am. Geophys. Un. 77 (1996) F 848.
- [128] A. M. Klonkowski, T. Richter, G. H. Frischat, J. Non-Cryst. Solids 107 (1988) 11.
- [129] R. Debnath, S. K. Das, Chem. Phys. Lett. 155 (1989) 52.
- [130] J. R. Johnson, R. H. Bristow, H. H. Blau, J. Am. Ceram. Soc. 34 (1951) 165.
- [131] Y. Haven, B. Verkerk, Phys. Chem. Glasses 6 (1965) 38.
- [132] G. H. Frischat, Glastech. Ber. 44 (1971) 13.
- [133] G. H. Frischat, H. J. Oel, Glastech. Ber. 39 (1966) 524.
- [134] H. Wakabayashi, J. Non-Cryst. Solids 24 (1977) 427.
- [135] G. H. Frischat, Glastech. Ber. 40 (1967) 382.
- [136] Y. Liang, F. M. Richter, A. M. Davis, E. B. Watson, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 4353.
- [137] H. Lu, R. Dieckmann, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 2528.
- [138] W. C. Hagel, J. D. Mackenzie, Phys. Chem. Glasses 5 (1964) 113.
- [139] H. A. Schaeffer, H. J. Oel, Z. Naturforsch. 25 a (1970) 59.
- [140] C. E. Lesher, R. L. Hervig, D. Tinker, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 405.
- [141] A. K. Varshneya, A. R. Cooper, J. Am. Ceram. Soc. 55 (1972) 220.
- [142] W. Köhler, G. H. Frischat, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 103.
- [143] A. S. Sanyal, J. Mukerji, Phys. Chem. Glasses 24 (1983) 79.
- [144] E. T. Turkdogan: Physicochemical properties of molten slags and glasses, The Metals Society, London, 1983.
- [145] C. Rüsel, J. Non-Cryst. Solids 134 (1991) 169.
- [146] K. Takahashi, Y. Miura, J. Non-Cryst. Solids 95 & 96 (1978) 119.
- [147] M. Maric, M. P. Brungs, M. Skyllas-Kazacos, J. Non-Cryst. Solids 105 (1988) 7.
- [148] D. Benne, C. Rüsel, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 1283.
- [149] J. Halberstadt, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933) 185.
- [150] E. A. Ivanova, Struct. Glass 2 (1960) 241.
- [151] E. Peters, J. Dietrichs, G. H. Frischat, Glastech. Ber. 53 (1980) 162.
- [152] S. Sakka, K. Kamiya, K. Kato, J. Non-Cryst. Solids 52 (1982) 77.
- [153] G. H. Frischat, T. Richter, A. M. Klonkowski, Glastech. Ber. 56 K (1983) 560.
- [154] T. Yoko, K. Kamiya, S. Sakka, Rev. Chim. Min. 20 (1983) 668.

- [155] F. Gonella, F. Caccavale, L. D. Bogomolova, F. D'Acapito, A. Quaranta, J. Appl. Phys. 83 (1998) 1200.
- [156] F. Gonella, A. Quaranta, S. Padovani, C. Sada, F. D'Acapito, C. Maurizio, G. Battaglin, E. Cattaruzza, Appl. Phys. A 81 (2005) 1065.
- [158] B. Strzelbicka, A. Bogacz, J. Kazmierczak, Electrochim. Acta 30 (1985) 731.
- [159] C. A. Scamehorn, C. A. Angell, Geochim. Cosmochim. Acta 55 (1991) 721.
- [160] W. D. Kingery, J. A. Lecron, Phys. Chem. Glass 1 (1960) 87.
- [161] R. H. Doremus, J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 655.
- [162] M. Sasabe, K. S. Goto, Met. Trans. 5 (1974) 2225.
- [163] Y. Oishi, R. Terai, H. Ueda: Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity. In: A. R. Cooper, A. H. Heuer (Eds.), Mass transport phenomena in ceramics, Plenum Publishing Corp., New York, 1975.
- [164] R. Terai, Y. Oishi, Glastech. Ber. 50 (1977) 68.
- [165] H. Yinnon, A. R. Cooper, Phys. Chem. Glass 21 (1980) 204.
- [166] J. E. Mungall, Geochim. Cosmochim. Acta 66 (2002) 125.
- [167] R. Meistring in: G. H. Frischat: Ionic Diffusion in Oxid Glasses, Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Schweiz, 1975, S. 87.
- [168] G. L. McVay, E. H. Farnum, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 43.
- [169] H. Behrens, M. Hahn, Chem. Geol. 259 (2009) 63.
- [170] R. J. Charles, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 105.
- [171] E. Franks, A. Mukherjee, Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 49 (1974) 456.
- [172] F. J. Norton, Nature 191 (1961) 701.
- [173] M. A. Lamkin, F. L. Riley, R. J. Fordham, J. Europ. Ceram. Soc. 10 (1992) 347.
- [174] H. Behrens, M. Haack, J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 4743.
- [175] M. L. Pearce, J. F. Beisler, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 547.
- [176] K. Kamiya, K. Okasaka, M. Wada, H. Nasu, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 477.
- [177] B. U. Köhler, M. Jansen, Z. Kristallogr. 165 (1983) 313.
- [178] J. Lee, T. Yano, S. Shibata, A. Nukui, M. Yamane, J. Non-Cryst. Solids 277 (2000) 155.
- [179] L. D. Bogomolova, T. F. Dolgolenko, V. A. Jachkin, V. N. Lazukin, J. Mag. Reson. 15 (1974) 283.

- [180] S. I. Andronenko, R. R. Andronenko, A. V. Vasilev, O. A. Zagrebelnyi, Glass Phys. Chem. 30 (2004) 230.
- [181] S. Kumar, Glass and Ceramic Bulletin 6 (1959) 99.
- [182] S. Sakka, K. Kamiya, H. Yoshikawa, J. Non-Cryst. Solids 27 (1978) 289.
- [183] A. Klonkowski, Phys. Chem. Glasses 24 (1983) 166.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Potential-Zeit-Abhängigkeit bei der Square-Wave Voltammetrie	9
Abbildung 2	Strom-Potentialverlauf eines reversiblen, diffusionskontrollierten Elektrodenprozesses an Arbeitselektroden mit nichtstationärer Diffusionsschicht	11
Abbildung 3	Aufbau der Messapparatur	27
Abbildung 4	Auswerteprozedur der Square-Wave Voltammogramme	29
Abbildung 5	Voltammogramme der Schmelze $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$	33
Abbildung 6	Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Temperatur	34
Abbildung 7	Peakpotentiale im Temperaturbereich von $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration des Schmelzsystems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$	36
Abbildung 8	Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Na_2O -Konzentration des Schmelzsystems $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$	37
Abbildung 9	Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Na_2O - bzw. CaO -Konzentration des Schmelzsystems $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$	38
Abbildung 10	Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Al_2O_3 -Konzentration der $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen	41
Abbildung 11	Abhängigkeit der Peakpotentiale von der Al_2O_3 -Konzentration der $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen	43
Abbildung 12	Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration der $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen	44
Abbildung 13	Peakpotentiale in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration der $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Schmelzen	45
Abbildung 14	Abhängigkeit der gemessenen Peakströme von der Stepzeit τ	46
Abbildung 15	Lineare Abhängigkeit der Peakströme von $\tau^{-0.5}$	48

Abbildung 16	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$	50
Abbildung 17	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$	51
Abbildung 18	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur und der Schmelzzusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$	52
Abbildung 19	Abhängigkeit der $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Na_2O -Konzentration der Schmelzen $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ und $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	53
Abbildung 20	Abhängigkeit der Kupfer-Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Al_2O_3 -Konzentration des Schmelzsystems $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$	55
Abbildung 21	Kupfer-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Al_2O_3 -Konzentration und der Temperatur im Schmelzsystem $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	56
Abbildung 22	Optische Absorptionsspektren der Gläser der Zusammensetzung $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ SiO}_2$	61
Abbildung 23	Optische Absorptionsspektren Gläser $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot (90-x) \text{ SiO}_2$	62
Abbildung 24	Optische Absorptionsspektren der $(26-x) \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Natron-Kalksilicatgläser	62
Abbildung 25	Optische Absorptionsspektren der $x \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$ -Gläser	64
Abbildung 26	Optische Absorptionsspektren der Alumosilicatgläser mit der Zusammensetzung $26 \text{ Na}_2\text{O} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{ SiO}_2$	65
Abbildung 27	Optische Absorptionsspektren der Alumosilicate der Zusammensetzung $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{ CaO} \cdot x \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{ SiO}_2$	66
Abbildung 28	ESR-Spektrum für das $16 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{ CaO} \cdot 74 \text{ SiO}_2$ -Glas dotiert mit 1 mol% CuO	69

Abbildung 29	Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von der Na_2O -Konzentration des Systems $x \text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{SiO}_2$	70
Abbildung 30	Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte von der Na_2O -Konzentration des Systems $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot (90-x) \text{SiO}_2$	71
Abbildung 31	Einfluss der Na_2O - bzw. CaO -Konzentration des Glassystems $(26-x) \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{CaO} \cdot 74 \text{SiO}_2$ auf die $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte	72
Abbildung 32	ESR-Spektrum für $25 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{SiO}_2$ dotiert mit 1 mol% CuO	73
Abbildung 33	Einfluss der Al_2O_3 -Konzentration der Gläser $26 \text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{SiO}_2$ auf die ermittelten g_0 -Werte	74
Abbildung 34	Einfluss des Al_2O_3 -Gehalts auf g_0 der $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ -Gläser	75
Abbildung 35	Abhängigkeit der g_0 -Werte von der Na_2O -Konzentration der Gläser $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$	76
Abbildung 36	Abhängigkeit der g_0 -Werte von der Na_2O -Konzentration der Gläser $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot 10 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$	77
Abbildung 37	Abhängigkeit des $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ (1100 °C, 0.21 bar) von der theoretischen mittleren optischen Basizität Λ_{th} der Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen	83
Abbildung 38	Abhängigkeit des $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$ -Redoxverhältnis bei 1000 °C und einem Gleichgewicht mit Luft von dem molaren $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}]$ -Konzentrationsverhältnis der Schmelzen	90
Abbildung 39	Viskositäten der Natron- und Natron-Kalksilicatschmelzen	96
Abbildung 40	Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Natronsilicatschmelzen	98
Abbildung 41	Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten der Natron-Kalksilicatschmelzen	99
Abbildung 42	Viskositäten der untersuchten Alumosilicatschmelzen mit variabler Al_2O_3 -Konzentration	103
Abbildung 43	Viskositäten der untersuchten Alumosilicatschmelzen mit variabler Na_2O -Konzentration	104

Abbildung 44	<p>Viskositätsbezogene $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$-Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom molaren [Al_2O_3]/[Na_2O]-Konzentrationsverhältnis der Schmelzserien 26 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (74-x) \text{SiO}_2$, 5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 15 \text{CaO} \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$, $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$ und $x \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (80-x) \text{SiO}_2$</p>	105
Abbildung 45	Einfluss der mittleren theoretischen optischen Basizität Λ_{th} auf die Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums	114
Abbildung 46	Abhängigkeit der Lage des Cu^{2+} -Absorptionsmaximums von dem molaren [SiO_2]/[Al_2O_3]-Konzentrationsverhältnis der Alumosilicatschmelzen	117
Abbildung 47	Abhängigkeit der $g_{\text{senkrecht}}$ -Werte der Natron- und Natron-Kalksilicatgläser von der theoretischen mittleren optischen Basizität Λ_{th}	119
Abbildung 48	Abhängigkeit der g_0 -Werte der Alumosilicatgläser von dem molaren [SiO_2]/[Al_2O_3]-Konzentrationsverhältnis	121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Glas- bzw. Schmelzzusammensetzungen	24
Tabelle 2	Standardreaktionsenthalpien ΔH° , Standardreaktionsentropien ΔS° und $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ (1000 °C, 0.21 bar) der Natron-, Natron-Kalksilicatschmelzen	39
Tabelle 3	Standardreaktionsenthalpien ΔH° , Standardreaktionsentropien ΔS° und $\log \{[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]\}$ (1000 °C, 0.21 bar) der Alumosilicatschmelzen	46
Tabelle 4	Aktivierungsenergien E_D der Diffusion und prä-exponentielle Faktoren D_0	58
Tabelle 5	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ -Diffusionskoeffizienten bei 1000 °C der untersuchten Schmelzen	59
Tabelle 6	ν_{\max} -Werte der Cu^{2+} -Absorptionsbande des $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ -Übergangs	67

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre,

dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät bekannt ist;

dass ich die Dissertation selbst angefertigt und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben habe;

dass die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe;

dass ich nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Rudolstadt, den 29.03.2010

Danksagung

Mein herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Christian Rüssel für die interessante Themenstellung, die stete Bereitschaft zur intensiven Diskussion und Auseinandersetzung mit den Ergebnissen meiner Arbeit. Vor allem bedanke ich mich für den Rückhalt und die Unterstützung in der letzten Zeit. Ich habe in den vergangenen Jahren am Otto-Schott-Institut für Glaschemie viele Eindrücke und Erfahrungen, unter anderem bei zwei Auslandsaufenthalten, sammeln können. Ein großes Dankeschön von Herzen an Sie.

Frau HDoz. Dr. Doris Ehrt, Ihnen danke ich ganz besonders für Ihre entgegengebrachte Unterstützung und Hilfsbereitschaft bezüglich der Auswertung und Diskussion der UV/vis/NIR-Spektren sowie für Ihre Bereitschaft zur Anfertigung des Zweitgutachtens für diese Arbeit.

Herrn Dr. Matthias Müller möchte ich für die freundliche und offene Zusammenarbeit im Rahmen der gemeinsam durchgeführten Grundpraktika für Geowissenschaftler danken. Die fruchtbaren und anregenden Diskussionen bezüglich der Ergebnisse meiner Arbeit und die stete Hilfe bei allen aufgetretenen Problemen, weiß ich sehr zu schätzen. Dafür danke ich Ihnen sehr.

Luciana Maia und Dr. Achim Wiedenroth haben mich mit den Besonderheiten der Square-Wave Voltammetrie vertraut gemacht. Sie hatten ein stets offenes Ohr und standen mir vor allem am Anfang mit Rat und Tat zur Seite. Herzlichen Dank.

Für die Messungen der Viskositäten danke ich Herrn Dipl.-Phys. Bernd Keinert und Herrn Dietmar Güttler.

Frau Gabriele Möller möchte ich für die schnelle Präparation der UV/vis/NIR-Proben danken. Diese hat im Anschluss Frau Bettina Hartmann stets zügig gemessen. Vielen Dank.

Die ESR-Spektren sind im Institut für Anorganische und Analytische Chemie von Herrn Dr. Manfred Friedrich und Frau Dipl.-Ing. (FH) Bärbel Rambach aufgenommen und ausgewertet worden. Für Ihre Bereitschaft, die zahlreichen Proben zu vermessen und anschließend die Ergebnisse mit mir ausführlich zu diskutieren, möchte ich mich herzlich bedanken.

Alle Probleme und Komplikationen, mit denen ich im Zusammenhang mit Computern in den vergangenen drei Jahren konfrontiert worden bin, haben die Herren Dipl.-Chem. Thomas Kittel, Dipl.-Ing. Christian Worsch und Dietmar Güttler für mich gelöst. Immer schnell und ohne viele Worte. Dafür möchte ich mich ganz besonders herzlich bedanken. Sie haben mir die Arbeit wesentlich erleichtert.

Herrn Dr. Matthias Carl und Frau Corinna Seelheim möchte ich meinen Dank für die Hilfe und Unterstützung in allen Belangen des täglichen Arbeitstages aussprechen. Sie haben dazu beigetragen, dass ich mich in den vergangenen Jahren sehr wohl gefühlt habe.

Ein ganz großes Dankeschön geht an die Werkstatt: Herr Rainer Weiß und Herr Lutz Preißer haben mir sehr viel Arbeit bei der Anfertigung der Elektroden und beim Ausbohren der Gläser aus den Platin-Tiegeln abgenommen. Außerdem hatten Sie stets ein offenes Ohr für mich und immer einen Scherz parat. Sie haben wesentlich zu einem schönen Arbeitstag beigetragen und mir die Arbeit erleichtert. Vielen, vielen Dank für alles.

Die Dankbarkeit, die ich meinen Eltern und meinem Bruder gegenüber empfinde, lässt sich nicht in Worte fassen. Trotzdem: Ich danke Euch von ganzem Herzen für die immerwährende Hilfe und Unterstützung in den Jahren des Studiums und der Promotion. Vor allem für den Beistand in den vergangenen Monaten danke ich Euch sehr. Ihr wart und seid immer für mich da. Ich werde das immer zu schätzen wissen.

Auch meine Oma sei an dieser Stelle nicht vergessen. Ihr danke ich für die gewährte finanzielle Hilfe in den vergangenen Jahren.